AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER
UNIVERSITÄT WÜRZBURG
VORSTAND: GEHEIMRAT PROFESSOR Dr. DIMROTH

Thermischer Zerfall von Aryljodosobenzoaten in Mechanismus und Anwendbarkeit

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Bayerischen
Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
zur Erlangung der
naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt von

RUDOLF GÄTH
aus Hamburg

WÜRZBURG 1937

AUS DEM CHEMISCHEN INSTITUT DER
UNIVERSITÄT WÜRZBURG
VORSTAND: GEHEIMRAT PROFESSOR Dr. DIMROTH

Thermischer Zerfall von Aryljodosobenzoaten in Mechanismus und Anwendbarkeit

INAUGURAL-DISSERTATION

verfaßt und der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Bayerischen
Julius-Maximilians-Universität
Würzburg
zur Erlangung der
naturwissenschaftlichen Doktorwürde

vorgelegt von

RUDOLF GÄTH
aus Hamburg

WÜRZBURG 1937

Berichterstatter: Geh. Rat Prof. Dr. O. Dimroth
Prof. Dr. S. Skraup

Tag der mündlichen Prüfung

2. Juni 1937

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen

lieben Eltern

in Dankbarkeit

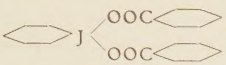
gewidmet

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Siegfried Skraup in der Zeit vom Sommersemester 1935 bis Sommersemester 1937 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

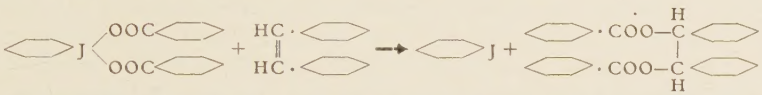
Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und vielseitigen Anregungen sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Dem Vorstand des Chemischen Instituts, Herrn Geheimrat Professor Dr. Otto Dimroth, sei gleichzeitig geziemender Dank gesagt.

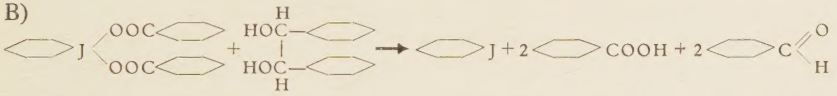
Allgemeiner Teil

In der Arbeit von Skraup und Stadelmann über Azoxylradikale[1] schienen uns die sehr glatt verlaufenden Umsetzungen von Phenyljodosobenzoat (Formel I)  I mit Stilben bzw. Hydrobenzoin von besonderem Interesse zu sein. Es sei mir aus diesem Grunde gestattet, die Resultate dieser Versuche nochmals kurz aufzuzeigen.

Im ersten Falle ließen Skraup und Stadelmann bei 125° verschiedene Aryljodosobenzoate auf einen 4- bis 5fach molaren Überschuß von Stilben einwirken und erhielten bei der Aufarbeitung, je nach Wahl des Jodosobenzoates, 62 bis 81 % der Theorie an Hydrobenzoindibenzoat; dieses Ergebnis entspricht folgendem Reaktionsschema:

A) 

Im zweiten Falle wurde festgestellt, daß Phenyljodosobenzoat Hydrobenzoin bei einer Temperatur von 110 bis 115° innerhalb von 6 bis 10 Stunden bis zu 82 % der Theorie zu Benzaldehyd dehydrieren kann[2]; auch bei diesem Versuch wurden die Bedingungen so gewählt, daß auf 1 Mol Phenyljodosobenzoat 4 Mole Hydrobenzoin kamen.

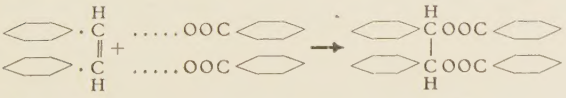
B) 

Diese beiden Reaktionstypen waren von Skraup und Stadelmann unter dem Gesichtspunkt gewählt, daß die Aryljodosobenzoate beim Erhitzen Azoxylradikale entwickeln, für die Stilben bzw. Hydrobenzoin geeignete Akzeptoren darstellten. Gestützt wurde diese Auffassung durch einen Versuch, durch den Dibenzoylperoxyd als Primärprodukt ausgeschaltet wurde. Für die Reaktionen A) und B) hielten also Skraup und Stadelmann folgenden Verlauf für gegeben:

Primärreaktion

C)

Sekundärreaktion

A) 

[1] Diss. S. Stadelmann, Würzburg, 1935.

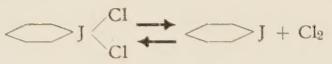
[2] Über derartige C-C-Kettensprengungen siehe Criegee, Ber. 68 (1935), S. 665.

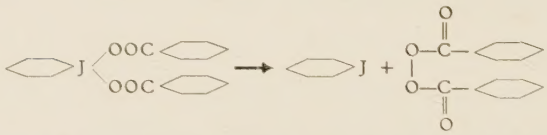
B)

Eine ausgedehntere Untersuchung darüber, ob und unter welchen Bedingungen sich Aryljodosobenzoate im allgemeinen Umfange zur Azoxylierung von Äthylenen oder zur Dehydrierung von Glykolen eignen, schien uns erwünscht zu sein. Ebenso war es notwendig, die Auffassung, daß die primäre Spaltung der Aryljodosobenzoate über Azoxylradikale geht, durch weitere Versuche einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wir wenden uns zuerst der letzteren Frage zu, zu deren Klärung es zunächst wichtig war, das Auftreten von Dibenzoylperoxyd als erstes Spaltprodukt der Aryljodosobenzoate auszuschalten.

> Wie nämlich Phenyljodosochlorid in mannigfachen Reaktionen sich so verhalten kann, wie eine Mischung von Jodbenzol und molekularem Chlor, aus denen es auch entsteht, so sollte von uns die Möglichkeit eines analogen Zerfalls des Phenyljodosobenzoats in Jodbenzol und Dibenzoylperoxyd nicht außer acht gelassen werden.

D) 

E) 

Skraup und Stadelmann[4] geben in ihrer Arbeit einen Versuch an, bei dem sie an Stelle von Phenyljodosobenzoat Dibenzoylperoxyd auf Stilben (bei sonst analogen Bedingungen) einwirken ließen; sie konnten dabei in den Reaktionsprodukten keine Spur von Hydrobenzoindibenzoat nachweisen. Dieser Versuch wäre an und für sich durchaus beweisend dafür, daß Dibenzoylperoxyd hier nicht als Zwischenprodukt auftritt; jedoch zeigte ihre Anordnung insofern einen Schönheitsfehler, als bei einer Temperatur gearbeitet wurde, bei der eine sehr rasche Selbstzersetzung des Peroxyds stattfand, und dieses so dem eigentlichen Umsatz mit Stilben in nicht unerheblichem Umfange entzogen wurde. Die hohe Temperatur (125°) war andererseits nötig, um überhaupt eine homogene Schmelze zu erhalten.

Wir mußten also nach einer Substanz suchen, die erstens mit Phenyljodosobenzoat gut reagiert, und die zweitens eine homogene Schmelze mit dem Peroxyd bei einer Temperatur ermöglicht, die unterhalb der einer plötzlichen Selbstzersetzung desselben liegt.

---

[3] Über die Bedeutung solcher 1 bis 4 Diradikale siehe Crigee, Anm. 2.

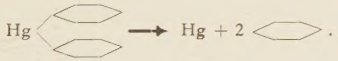
[4] Diss. S. Stadelmann, Würzburg, 1935, S. 32.

Skraup und Stadelmann hatten aus Hydrobenzoin und Phenyljodosobenzoat in vorzüglicher Ausbeute Benzaldehyd erhalten[5]; wir brachten deshalb Dibenzoylperoxyd und Hydrobenzoin zur Reaktion, aber auch in diesem Falle erhielten wir vor Erreichung einer klaren Schmelze bei 105° eine sehr plötzliche Selbstzersetzung des Peroxyds, die sich durch starke Kohlensäureentwicklung verriet, so daß also auch dieser Versuch nicht als streng beweisend angesehen werden kann, besonders da Benzaldehyd, allerdings nur in Spuren, nachgewiesen wurde. Nun war es naheliegend, an Stelle des Hydrobenzoins (Sm. 136 bis 138°) das niedriger schmelzende Isohydrobenzoin[6] (Sm. 118 bis 119°) zu verwenden. Es mußte freilich zunächst festgestellt werden, ob es sich mit Phenyljodosobenzoat analog dehydrieren läßt wie das Hydrobenzoin. Der Versuch zeigte, daß in der Tat bei 125° in 1½ Stunden das Isohydrobenzoin quantitativ in Benzaldehyd übergeführt wird.

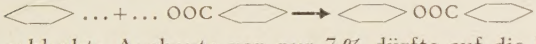
7,8 M. Mol Phenyljodosobenzoat liefern 15,3 M. Mol = 98 % der Theorie an Benzaldehyd, der als Dinitrophenylhydrazon vom Sm. 218 bis 219° bestimmt und gewogen wurde.

Jetzt konnten wir also darangehen, die Umsetzung zwischen Dibenzoylperoxyd und Isohydrobenzoin vorzunehmen: es gelang so bei 102 bis 103° unterhalb der schnellen Zersetzungstemperatur des Peroxyds zu bleiben; bei der Aufarbeitung konnte kein Benzaldehyd nachgewiesen werden, das heißt aber, daß damit die Möglichkeit vollkommen ausgeschaltet ist, Dibenzoylperoxyd als primäres Spaltungsprodukt der Aryljodosobenzoate anzusehen.

Nun hieß es zu zeigen, daß tatsächlich zuerst Benzoxylradikale auftreten. Diese hatten schon Skraup und Stadelmann mit Phenylradikalen, die aus Diphenylquecksilber entwickelt wurden, zu stabilisieren versucht. Es gelang ihnen auch tatsächlich, 7 % der Theorie an Phenolbenzoat zu fassen, dessen Bildung folgendermaßen gedacht werden muß:

F) 

C)

G) 

Die schlechte Ausbeute von nur 7 % dürfte auf die kurze Lebensdauer der Phenylradikale zurückzuführen sein.

Um eine Stabilisierung der Benzoxylradikale mit einem anderen Radikal[7] in besserer Ausbeute möglich zu machen, mußte deshalb nach einem Akzeptorradikal gesucht werden, das selbst eine möglichst große Lebensdauer hat. Wir stellten uns deshalb eine benzolische Lösung von Triphenyl-

[5] Diss. Stadelmann, Würzburg, 1935, S. 32.

[6] Isohydrobenzoin hat transständige, Hydrobenzoin cisständige OH-Gruppen. Beweis siehe Erlenmeyer jun., Ber. 30 (2), S. 1531.

[7] Vgl. hierzu die Versuche von Wieland und Lecher, Ann. 381, 214, und von Goldschmidt und Wurzschmitt, Ber. 55, 3, S. 3215, Radikale nach diesem Prinzip zu stabilisieren.

methyl her und behandelten sie unter Luftausschluß bei 80° (siedendes Benzol) mit Phenyljodosobenzoat: Nach 4 Stunden war die Reaktion beendet (Jodkaliumprobe negativ). Bei der Aufarbeitung wurde ein weißer Stoff isoliert, der, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform, einen Sm. von 162 bis 163° zeigte (Sm. von Triphenylkarbinolbenzoat 165°)[8]. Nach neunstündigem Verseifen mit n/1 Kalilauge wurde daraus eine weiße Substanz gewonnen, die, nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther, einen Sm. von 162° hatte, und die mit konzentrierter Schwefelsäure starke Halochromie[9] zeigte; der Mischschmelzpunkt mit reinem Triphenylkarbinol ergab keine Depression. Bei der Umsetzung war also Triphenylkarbinolbenzoat erhalten worden (65 % der Theorie).

In einem zweiten Versuch entwickelten wir aus Phenylazotriphenylmethan (n) (siehe S. 21) durch thermischen Zerfall Triphenylmethyl- und Phenylradikale und ließen sie mit Phenyljodosobenzoat in Reaktion treten. Es gelang bei der Aufarbeitung nach erfolgter Verseifung des Reaktionsgutes, Triphenylmethylkarbinol durch Mischschmelzpunkt nachzuweisen.

Ein einwandfreier Nachweis von Phenol (aus Phenylradikal und Benzoxylradikal über den Ester) gelang nicht; die von Wieland[10] und neuerdings von Skraup und Stadelmann[11] betonte Leichtigkeit, mit der sich Aryle zum Aryl-H stabilisieren, lassen dies verständlich erscheinen; außerdem konnte noch Tetraphenylmethan wahrscheinlich gemacht werden, das ein normales Zersetzungsprodukt des Phenylazotriphenylmethans ist[12].

Einen weiteren Hinweis für das Auftreten von Radikalen erhielten wir durch die Versuche, bei denen wir Inden mit Aryljodosobenzoaten in Reaktion brachten. Es zeigte sich nämlich dabei, daß nach beendeter Umsetzung das 3- bis 4fache der theoretischen Indenmenge verbraucht wurde, die als polymere Substanz, als komplizierter Benzoesäureester, vorliegt.

Um sicher zu gehen, daß die Polymerisation des Indens wirklich eine Funktion der Reaktion mit dem Aryljodosobenzoat ist und nicht durch die angewandte Temperatur oder die nach der Umsetzung im System vorliegenden Reaktionsteilnehmer bewirkt wird, wurde ein Kontrollversuch bei gleichen Bedingungen unter Zusatz von Benzoesäure und Jodbenzol zum Inden gemacht, aber trotz längerer Zeit konnte keine Polymerisation festgestellt werden.

Die Bildung von Polymerisationsprodukten ist schon mehrfach beim Auftreten von Radikalen beobachtet worden[13]. Dabei macht man

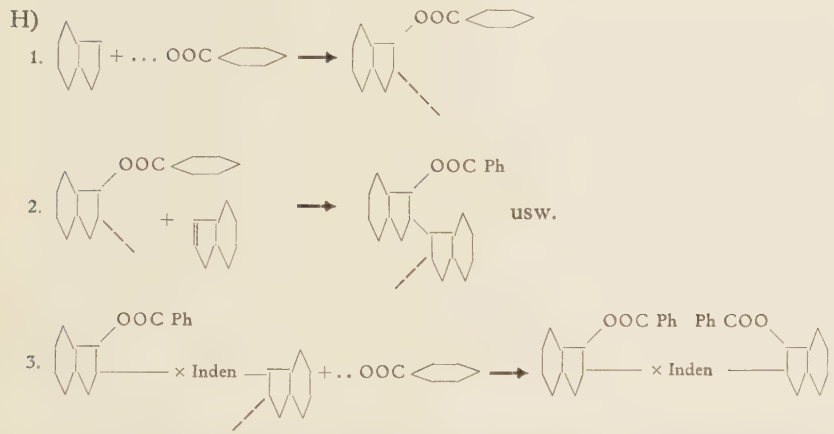
---

[8] Blicke, Am. Soc. 45, S. 1969.
[9] Vgl. hierzu Ullmann, Ber. 35, S. 1813.
[10] Wieland, Ber. 55, S. 1816.
[11] Diss. Stadelmann, Würzburg, 1935.
[12] Gomberg, Ber. 30, 2, S. 2044.
[13] Staudinger, Ann. 488 (1931), S. 1.
Bockemüller, Habil. Schrift, Würzburg, 1933, S. 14.

sich über das Zustandekommen solcher Polymerisate folgendes Bild: Ein Radikal addiert sich an eine Seite der Doppelbindung des Akzeptors, dadurch erhält die andere Seite der Doppelbindung ihrerseits Radikalcharakter und lagert sich analog wie das primäre Radikal an die Doppelbindung eines neuen Akzeptormoleküls an; dieses Spiel kann nun so lange weitergehen, bis sich zum Beispiel zwei Radikale miteinander stabilisieren oder eine andere Abreißreaktion die Kette unterbricht.

Beispiel:

H)

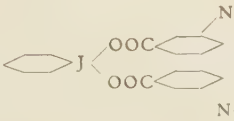


In der Hoffnung, daß durch Einwirkung verschieden schnell reagierender Aryljodosobenzoate eine Abstufung der Polymerisationswirkung hervorgerufen werden könnte, wurden Versuche mit wechselnd substituierten Aryljodosobenzoaten durchgeführt; es zeigte sich aber, daß, jedenfalls in der von uns erreichten Variation, der Polymerisationsgrad nicht wesentlich geändert wird[14]. Die Resultate sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

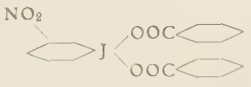
Aryljodosobenzoat	Temperatur	Zeit Stdn.	Polymerisation	Kontrollversuch
Phenyljodosometanitrobenzoat (II)[15]	125°	4½–5	3,1fache der Theorie	negativ
Phenyljodosobenzoat (I)	125°	4–4½	3,2fache der Theorie	negativ
Metanitrophenyljodosobenzoat (III)[15] .	125°	1½	2,5fache der Theorie	negativ

[14] Eine Fortführung gerade dieser Arbeitsrichtung ist geplant.

[15] Formel II



Formel III



Faßt man die gesamten Ergebnisse zusammen, so kommt man zu folgendem Bild:

1. Der primäre Zerfall der Aryljodosobenzoate geht gewiß nicht über das Dibenzoylperoxyd, da die Versuche, Dibenzoylperoxyd in gleicher Weise in Reaktion zu bringen wie die Aryljodosobenzoate, bei weitgehendst analogen Bedingungen vollkommen andere Resultate liefern.

2. Es gelang ferner, durch Umsatz von Phenyljodosobenzoat mit Triphenylmethyl den Benzoesäureester des Triphenylkarbinols zu erhalten; Skraup und Stadelmann erhielten analog aus Diphenylquecksilber Phenylbenzoat (G).

3. Die bei den Indenversuchen beobachtete Polymerisation ist ein Ergebnis des Umsatzes zwischen Inden und dem Aryljodosobenzoat, das heißt sie wurde nicht einfach durch die angewandte Temperatur oder dergleichen hervorgerufen.

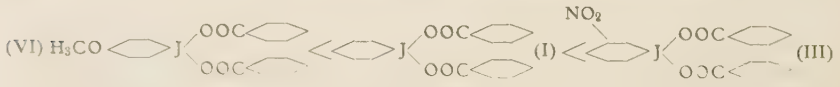
Aus diesen Gründen scheint es uns äußerst wahrscheinlich, daß der primäre Zerfall der Aryljodosobenzoate Jodbenzol und Benzoxylradikale liefert; alle experimentell beobachteten Umsetzungen sind dann Reaktionen eben dieser Radikale mit dem jeweiligen Akzeptor. Jedenfalls dürfte diese Auffassung diejenige sein, die, nach dem jetzigen Stand der Untersuchungen, alle Beobachtungen am zwanglosesten einheitlich erklärt.

Die verschieden schnelle Umsetzung der wechselnd substituierten Aryljodosobenzoate mit Inden[16], gibt mir Veranlassung, die Frage zu diskutieren, in welcher Weise die Konstitution der verschiedenen Vertreter die Reaktionsgeschwindigkeit bedingt.

Schon Skraup und Stadelmann[17] stellten auf Grund ihrer Versuche mit Stilben als Akzeptor eine derartige Reihe auf, die mit den dazugehörigen Daten in folgender Tabelle wiedergegeben ist:

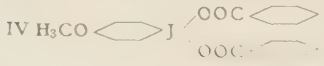
Aryljodosobenzoat	Temperatur	Zeit Stunden	Akzeptor
Anisoljodosobenzoat (IV)[18]	140°	21	Stilben
Phenyljodosobenzoat (I)	125°	5½	Stilben
Phenyljodosoanisat (V)[18]	125°	5½	Stilben
Metanitrojodosobenzoat (III)	117°	5½	Stilben

Es ergibt sich also eine vom Jodanisol — über das Jodbenzol — zum Metanitrojodbenzolderivat gesteigerte Umsetzungsgeschwindigkeit:



[16] Tabelle S. 9.

[17] Diss. Stadelmann, Würzburg, 1935, S. 14.

[18] IV H_3CO  V

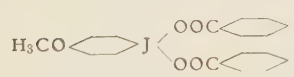
Hingegen reagiert das im aromatischen Säurerest substituierte Phenyljodosoanisat (V) weitgehend ähnlich schnell wie das gewöhnliche Phenyljodosobenzoat (I). Substituenten im Säureteil des Moleküls scheinen also demnach von nur unwesentlichem Einfluß zu sein.

Da bei den Genannten der Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen dem Phenyljodosobenzoat (I) und dem Metanitrophenyljodosobenzoat (III) nicht sehr deutlich ist, erschien es uns wünschenswert, diesen durch Wahl eines anderen Akzeptors klarer hervorzuheben.

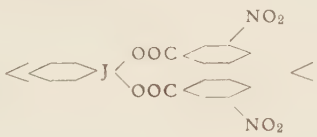
Eine derartige Versuchsreihe lieferte uns die Reaktion verschiedener Aryljodosobenzoate mit Menthen (a) (siehe Tabelle auf Seite 12). Phenyljodosometanitrobenzoat (II) brauchte bis zum Ende der Umsetzung bei 125° 7 Stunden (negative Jodkaliumprobe). Das einfache Phenyljodosobenzoat (I) benötigte bei 125° 4½ Stunden, während das Metanitrophenyljodosobenzoat (III) schon beim einfachen Mischen mit Menthen stark exotherm reagiert (das Gemisch erhitzte sich bis zum Sieden). Weitere Versuchsreihen, die alle in der gleichen Richtung liegen, sind die Umsetzungen zwischen Zyklohexen und einer Reihe von Aryljodosobenzoaten (Tabelle S. 12) sowie die entsprechenden Versuche mit Inden (Tabelle S. 9).

Wir können also die Resultate von Skraup und Stadelmann durchaus bestätigen, mit der zusätzlichen Beobachtung, daß Phenyljodosometanitrobenzoat (II) langsamer zu reagieren scheint als das gewöhnliche Phenyljodosobenzoat. Die Reaktionsfähigkeit der einzelnen Vertreter der Reihe wäre demnach wie folgt festgelegt:

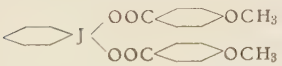
Anisoljodosobenzoat (IV)



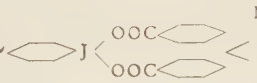
Phenyljodosometanitrobenzoat (II)



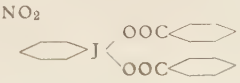
Phenyljodosoanisat (V)



Phenyljodosobenzoat (I)



Metanitrophenyljodosobenzoat (III)



Die gegensätzliche Wirkung der Auxochromsubstitution (bzw. Antiauxochromsubstitution) im Jodbenzol- oder Säurerest sei besonders hervorgehoben.

Die Umsetzungsgeschwindigkeit ist nun nicht einzig und allein eine Funktion des angewandten Aryljodosobenzoates, sondern auch die Wahl des, im Überschuß angewendeten, also als wechselndes Lösungsmittel fungierenden Akzeptors hat einen sehr wesentlichen Einfluß (siehe Tabelle S. 12).

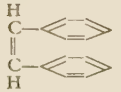
Akzeptor	Metanitrophenyl-jodosobenzoat (III)			Phenyljodosobenzoat (I)			Phenyljodosometa-nitrobenzoat (II)		
	Temperatur	Zeit Stdn.	Reaktionsprodukt	Temperatur	Zeit Stdn.	Reaktionsprodukt	Temperatur	Zeit Stdn.	Reaktionsprodukt
Menthen (a)[19]	Beim Mischen stark exotherme Reaktion		—	125°	4½	Sec.-Reaktion	125°	7	Sec.-Reaktion
Inden (b)[19]	125°	1½	Polymerisation	125°	4-4½	Polymerisation	125°	4½-5	Polymerisation
Zyklohexen (c)[19]	—	—	—	83°	9	Dibenzoat	83°	25	Sec.-Reaktion
				83°	19	Sec.-Reaktionen	—	—	—
Stilben (d)[19]	117°	5½	Dibenzoat	125°	5½	Dibenzoat (cis)	—	—	—
				125°	9	Dibenzoat (trans)	—	—	—
Propenylbenzol (e)[19]	125°	4½	Sec.-Reaktion	—	—	—	—	—	—
Anethol (f)[19]	125°	4½	Sec.-Reaktion	—	—	—	—	—	—
	80-90°	9	Dibenzoat						
3-Brom-2-methylbuten (g)[19]	118-120°	4½	Sec.-Reaktion	—	—	—	—	—	—
Trimethyläthylen (h)[19]	80 90°	30	Keine Umsetzung	35-38°	96	keine Umsetzung	—	—	—
				80-90°	30	keine Umsetzung	—	—	—

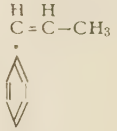
[19]

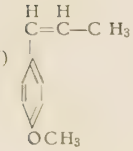
(a)

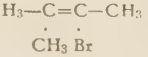
(b)

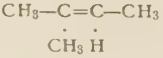
(c)

(d) 

(e) 

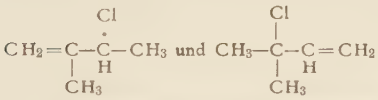
(f) 

(g) 

(h) 

Für Vergleiche der einzelnen Akzeptoren untereinander ziehen wir in erster Linie das Metanitrophenyljodosobenzoat (III) heran, da dieses ja das Reaktionsfähigste der Reihe ist, und ein negativer Verlauf mit ihm auch eine Umsetzung mit den andern Vertretern ausschließt. Dabei ergibt sich folgendes Bild: mit Trimethyläthylen (h) ist selbst nach 30 Stunden bei 80 bis 90° im Bombenrohr keine Umsetzung zu erreichen (90 % des Materials konnten zurücktitriert werden), Stilben (d), Anethol (f), Propenylbenzol (e), 3-Brom-2-methylbuten (g) setzen sich in 4½ bis 5 Stunden bei 125° um; Inden (b) reagiert in 1½ Stunden bei 125° und Menthen (a) schon sehr stürmisch beim einfachen Zusammengeben der Substanzen.

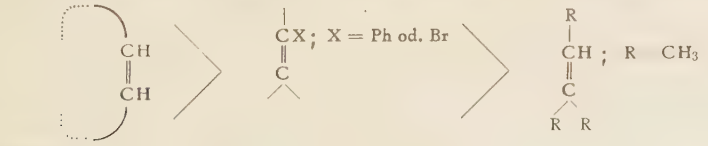
Die negativen Versuche mit dem Trimethyläthylen (h) einerseits, der positive Versuch mit dem 3-Brom-2-methylbuten (g) andererseits hätte uns das entsprechende 3-Chlor-2-methylbuten (i)[20] besonders interessant erscheinen lassen. Der Versuch, diese Verbindung durch Salzsäureausspaltung aus dem Trimethyläthylendichlorid (k)[20] herzustellen, führte überraschenderweise in der Hauptsache zu den Isomeren der Konstitutionen:

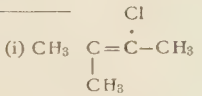
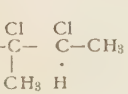


Die Stellung des Chlors geht aus seiner großen Reaktionsfähigkeit hervor (aus alkoholischer Silbernitratlösung wird schon in der Kälte Silberchlorid gefällt, außerdem zeigte das erhaltene Produkt sehr starke Finkelsteinreaktion)[21]. Eine gewisse Bestätigung dafür kann man auch in den Resultaten der Arbeit von Tischtschenko[22] erblicken, der unter zahlreichen Monochloriden des Trimethyläthylens das von uns benötigte Isomere nicht aufführt.

Eine Zusammenstellung ergibt folgendes:

Alizyklische Doppelbindungen sind sehr gute Akzeptoren für unsere Benzoxylradikale; rein azyklische Doppelbindungen reagieren, wenn überhaupt, dann um Größenordnungen schlechter, während die mit Phenyl respektive Brom besetzten azyklischen Doppelbindungen eine Mittelstellung einnehmen.



[20] (i)  (k) 

[21] Ber. 43 (2), S. 1529.

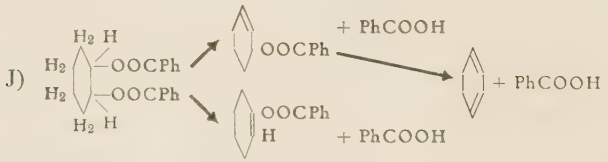
[22] Chem. Zbl., 1937 (1), S. 572.

Bei der Einwirkung von Phenyljodosobenzoat auf Glykole zeigte sich eine derartig ausgeprägte Abhängigkeit von der Konstitution des Akzeptors insofern nicht, als alle bisher herangezogenen Vertreter, sogar das einfache Glykol[23], ferner Pinakon[24], Isosafrolglykol[25] (l), Hydrobenzoin bzw. Isohydrobenzoin und Menthandiol[25] (m) in ungefähr der gleichen Art reagieren, das heißt unschwer die Dehydrierungsspaltung erfahren. Von großem Interesse scheint übrigens die Beobachtung zu sein, daß Hydrobenzoin, dem die cis-Stellung der OH-Gruppen zukommt[26], wesentlich langsamer (bei 125° in 6 bis 10 Stunden) dehydriert wird als das transständige Isohydrobenzoin (bei 125° in 1½ Stunden), so daß hier also gerade die umgekehrten Verhältnisse vorliegen, wie bei der Dehydrierung von Glykolen mit Bleitetraazetat: Dieses Reagenz wirkt nach Criegee auf cis-Glykole bedeutend schneller ein, als auf trans-Glykole[27].

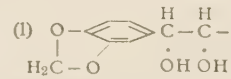
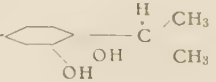
Am vorher erörterten Beispiel der Versuche mit Inden (b) als Akzeptor zeigte sich schon, daß die einfache Addition der Benzoxylradikale durchaus nicht immer nach dem Schema A) der praktisch vollkommen in diesem Sinne verlaufenden Versuche mit Stilben (d) vor sich geht, sondern daß leicht Ausweich- und Folgereaktionen das einfache Bild des Schemas A) verdecken. Sehen wir das Schema A) als den normalen Fall der Umsetzung an, so sind zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen.

Erstens: Bei Akzeptoren, die an sich leicht zur Polymerisation neigen, läuft die durch die Radikale eingeleitete Polymerisation der einfachen Dibenzoatbildung den Rang ab, so zum Beispiel im Falle der Indenversuche.

Zweitens ist es möglich, daß zwar primär tatsächlich das zu erwartende Dibenzoat entsteht, dieses aber dann für sich Folgereaktionen erleidet, die in den von uns beobachteten Fällen in der Abspaltung von Benzoesäure bestehen. Bei der Einwirkung von Aryljodosobenzoaten auf Zyklohexen, dem von uns am besten untersuchten Beispiel, gelang es, sowohl das Dibenzoat wie auch ein ungesättigtes Monobenzoat und sogar Zyklohexadien zu fassen; die Entstehung des Monobenzoates und des Diens wäre folgendermaßen zu deuten:



[23] und [24] Diese Ergebnisse stammen aus einer noch nicht veröffentlichten Arbeit von Skraup und Wick.

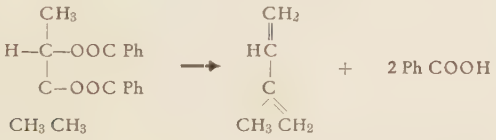
[25] (l)  ; (m) 

[26] Erlenmeyer jun., Ber. 30, S. 1531.

[27] Ann. 507, S. 159.

Um zu zeigen, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen tatsächlich eine derartige Spaltung des Dibenzoates möglich ist, wurde sowohl die cis-Form wie die trans-Form des Zyklohexandiol(1,2)dibenzoates unter den Bedingungen des Versuches einer thermischen Spaltung unterworfen; es zeigte sich, daß tatsächlich eine dem Schema J) entsprechende Benzoesäureabspaltung bei beiden Isomeren stattfindet. Ein weiteres schönes Beispiel für primäres Auftreten der normalen Dibenzoate vor Monobenzoaten usw. als Folgen thermischer Zersetzung sind die mit Anethol (f) durchgeführten Versuche, die bei einer Temperatur von 80 bis 90° bis zu 42,5 % des Theoretischen an Dibenzoat lieferten, während bei 125° schon sehr deutliche Folgereaktionen (Polymerisationen) auftreten. Unter diesen Folgereaktionen wird für weitere Arbeiten das Auftreten von konjugierten Dienen gewiß noch von besonderem Interesse sein[28]. Und sie bildeten für uns bereits einmal den Anreiz, eine derartige thermische Spaltung bei dem Dibenzoat des Trimethyläthylenglykols durchzuführen, das bei analogem Verlauf, wie bei den Zyklohexenversuchen, Isopren liefern müßte.

K)



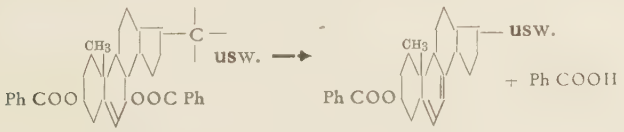
Wir erhielten bei diesen Versuchen zwar eine deutliche Benzoesäureabspaltung, konnten jedoch die Bildung von Isopren nicht nachweisen, als Rückstand wurde vielmehr eine braunschwarze, pechartige Substanz erhalten, die schon rein äußerlich auf eine weitgehende Polymerisation hinweist, wie sie, wohl in geringem Umfange, aber eindeutig auch aus der Bilanz des Versuches mit 3-Brom-2-methylbuten (Formel g) hervorgeht.

Nach verschiedenen, noch nicht hinlänglich weiter verfolgten Beobachtungen[29a], möchten wir bei diesen Polymerisationen dem ungesättigten Monobenzoesäureester eine besondere Rolle zuschreiben.

---

[28] In diesem Zusammenhang möchte ich zum Beispiel auf die Arbeit von Windaus, Ann. 520, S. 98, hinweisen; beim Erhitzen des 7-Oxy-cholesterin-dibenzoates geht dieses unter Benzoesäurespaltung in das 7-Dehydro-cholesterin-monobenzoat über und bildet dabei in ganz analoger Weise wie bei unseren Zyklohexenversuchen ein konjugiertes Zyklohexadien.

L)



[29a] Vgl. besonders auch die Benzoesäureverteilung in den einzelnen Reaktionsprodukten.

Bei dem von Skraup und Stadelmann durchgeführten Versuch mit Stilben (d) und Phenyljodosobenzoat (l) liegt augenscheinlich ein Fall vor, bei dem Sekundärreaktionen im Sinne einer Benzoesäureabspaltung durch die Konstitution des Akzeptors ausgeschaltet sind. Bei einer Wiederholung dieser Versuche zu rein präparativen Zwecken (siehe S. 20) fanden wir genau die gleichen Resultate wie Skraup und Stadelmann, wenn wir bei den von ihnen angegebenen Bedingungen blieben (125°/6 Stunden); änderten wir jedoch die Versuchsdauer, so erhielten wir nach 9 Stunden bei gleicher Temperatur nicht mehr das vorher bei 6 Stunden gefundene Hydrobenzoindibenzoat, sondern in guter Ausbeute das Dibenzoat des Isohydrobenzoins, so daß also augenscheinlich eine Umlagerung der cis- in die trans-Form vor sich gegangen ist. Diese Methode verläuft derart glatt, daß wir das für unsere Versuche benötigte Isohydrobenzoin durch Verseifen des so erhaltenen Dibenzoates schmelzpunktrein darstellten[29].

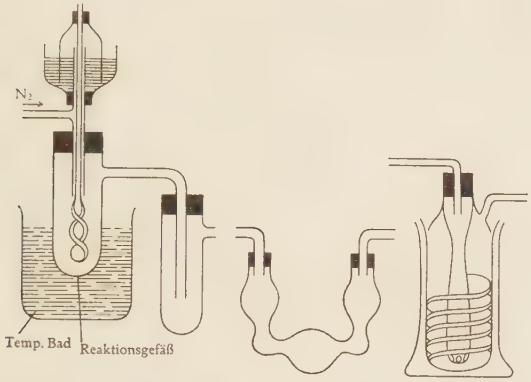
Ist seit Meerwein und Schmidt[30] die verhältnismäßig leichte Umwandlung des freien Hydrobenzoins in das Isomere unter dem Einfluß von Alkoholat auch bekannt, so ist eine so glatte Umlagerung unserer Ester in einer Stilbenschmelze gewiß recht auffällig.

[29] Es sei hier auf die unverhältnismäßig schwierigere Darstellung des Isohydrobenzoins in der eben erschienenen Arbeit von Eisenlohr und Hill, Ber. 1937, S. 942, hingewiesen.

[30] Meerwein und Schmidt, Ann. 444, S. 235.

Experimenteller Teil

Es erscheint zweckmäßig, an den Anfang dieses Abschnittes eine Beschreibung der Apparatur[31] zu stellen, in der die größte Zahl der Versuche durchgeführt wurde; nur dann, wenn in einzelnen Fällen aus experimentellen Gründen von dieser Anordnung abgewichen werden mußte, wird eine entsprechende Bemerkung darüber aufklären.



Das eigentliche Reaktionsgefäß ist ein Ansatzrohr, das mit einem mit Quecksilberverschluß versehenen Rührer ausgestattet ist; an dasselbe ist eine kleine Vorlage geschaltet, um eventuell auftretende flüchtige Reaktionsprodukte zu kondensieren; hinter dieser Vorlage befindet sich entweder ein Peligorohr oder eine Spiralwaschflasche, die im normalen Fall eine bekannte Menge n/10 Barytlauge enthält, um während des Versuches auftretendes Kohlendioxyd zu bestimmen. Die ganze Apparatur wurde langsam mit Stickstoff durchspült.

Da außerdem die Aufarbeitung der Versuche in den meisten Fällen einheitlich war, stelle ich auch diese an den Anfang und werde später nur Abweichungen von diesem Schema besonders hervorheben.

Das Ende der Umsetzung wurde zunächst dadurch bestimmt, daß eine entnommene Probe des Reaktionsgutes in Eisessig gelöst und mit Jodkaliumlösung versetzt wurde; war noch unverändertes Aryljodosobenzoat verhanden, so wurde Jod freigemacht; wenn diese Probe keine Jodabscheidung mehr ergab, wurde der Versuch abgebrochen. Ich werde in diesem Fall »negative Jodkaliumprobe« im Protokoll vermerken. Bei Umsetzungen, bei denen sich während der Reaktion das Reaktionsgut dunkel färbt, erweist sich diese Jodkaliumprobe nicht als zuverlässig, deshalb wurde in solchen Fällen die in Eisessig gelöste Probe des Reaktionsgutes zu einer Lösung von Leuko-

[31] In der Beschreibung der Versuche dann einfach als »Normalapparatur« bezeichnet.

malachitgrün in Eisessig gegeben; unverbrauchtes Aryljodosobenzoat dehydriert dieses zu Malachitgrün, wobei sehr deutliche Farbeffekte auftreten; diese von uns so genannte »Leukomalachitgrünprobe« zeigte sich in vielen Fällen der Jodkaliumprobe überlegen und wurde deshalb später immer herangezogen.

Aufarbeitung

Durch Rücktitration der vorgelegten Barytlauge mit n/10 Salzsäure wurde zunächst die entstandene Kohlensäure der Menge nach festgelegt. Die im Reaktionsgefäß verbliebenen Umsetzungsprodukte wurden sodann in Äther aufgenommen und mit gesättigter Kaliumbikarbonatlösung durchgeschüttelt, im Scheidetrichter werden die entstehenden beiden Schichten getrennt und durch Ansäuern der Kaliumbikarbonatlösung mit verdünnter Schwefelsäure die sauren Reaktionsprodukte in Freiheit gesetzt; da es sich bei unseren Versuchen dabei stets um Benzoesäure oder substituierte Benzoesäuren handelt, deren Löslichkeiten bei der angewandten Flüssigkeitsmenge zu vernachlässigen sind, wurde dann einfach abfiltriert und bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank bei 110 bis 115° getrocknet und sodann gewogen. Die so isolierte Benzoesäure werde ich bei der Niederschrift der einzelnen Versuche folgendermaßen schreiben: »Mit Bikarbonat aus Äther ..... xg Benzoesäure«.

Die Aufarbeitung der in Äther gelösten Substanzen erfolgte entweder durch neutrale oder saure Wasserdampfdestillation. Den wasserdampfunflüchtigen Anteil werde ich einheitlich mit »Rückstand« bezeichnen, den flüchtigen Anteil mit »Destillat«. Das Protokoll eines nach diesem Schema aufgearbeiteten Versuches wird also folgendermaßen aussehen:

Normalapparatur:

Temperatur ..... Grad
Zeit ..... Stunden
Jodkalium- und Leukomalachitgrünprobe negativ

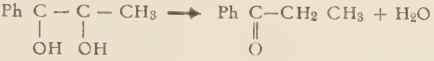
Aufarbeitung:

Kohlendioxyd ..... M. Mol
Mit Bikarbonat aus Äther .....g Benzoesäure
Saure (bzw. neutrale) Wasserdampfdestillation
Rückstand ..... g
Destillat ..... g

Bei der weiteren Aufarbeitung auf die nach Schema A) (S. 5) zu erwartenden Dibenzoate ließen wir uns von folgenden Gesichtspunkten leiten: Bei ihrer Entstehung darf nach Ende des Versuches an sich keine freie Benzoesäure vorhanden sein; nach ihrer Verseifung sind nun die entstehenden Glykole von den anderen Reaktionsprodukten meistens sehr schwer zu trennen, da diese Glykole ja ebenfalls mit Wasserdampf schwerflüchtig zu sein pflegen.

Wir fahndeten deshalb nach ihnen, indem wir sie durch Kochen mit 20prozentiger Schwefelsäure in dampfflüchtige Ketone umwandelten, deren Entstehung am folgenden Beispiel formelmäßig wiedergegeben ist[32]:

M)



Wie schon auf Seite 14 entwickelt wurde, finden aber in den meisten Fällen typische Folgereaktionen statt. Die Monobenzoate, die durch Benzoesäureabspaltung aus den Dibenzoaten entstehen können, verbleiben als hochsiedende Benzoesäureester ebenfalls im Rückstand; sie liefern bei der alkalischen Verseifung gesättigte Ketone bzw. ungesättigte Alkohole, die durch Wasserdampfdestillation aus dem alkalischen Verseifungsrückstand herausdestilliert werden können.

Die durch weitere Benzoesäureabspaltung aus solchen ungesättigten Monobenzoaten zu erwartenden Diene haben praktisch den gleichen Siedepunkt wie die angewandten Äthylene und gehen deshalb bei der normalen Aufarbeitung von vornherein ins Destillat, in dem sie durch die »Diensynthese« mit Maleinsäureanhydrid nachweisbar sind[33]. Einen Hinweis auf das Auftreten dieser Monobenzoate und Diene erhielten wir durch die dabei auftretende freie Benzoesäure, die nach der üblichen Aufarbeitung gleich nach Ende des Versuchs vorliegt. Die Krackreaktionen der Dibenzoate waren auch der Grund, weshalb wir den wasserdampfunflüchtigen Rückstand nicht einer direkten Vakuumdestillation unterwarfen, da dann stets Benzoesäureabspaltung zu beobachten war, sondern direkt verseiften.

Die Darstellung der Aryljodosobenzoate für die entsprechenden Versuche wurde genau nach den Angaben von Skraup und Stadelmann[33a] durchgeführt, wobei bemerkt sei, daß es uns trotz mehrerer Versuche nicht gelang, das Anisoljodosobenzoat (IV) darzustellen, ohne daß wir dafür irgendwelche Gründe angeben können. Neu wurde von uns das Phenyljodosometanitrobenzoat (II) dargestellt. Die Darstellung entspricht in allen Einzelheiten derjenigen der anderen Aryljodosobenzoate nach Skraup und Stadelmann:

Aus 25 g Jodbenzol wurden 20 g des Phenyljodosometanitrobenzoates erhalten, das sind 31 % der Theorie. Zur Prüfung auf Reinheit wird eine abgewogene Menge in Eisessig gelöst, mit wässeriger Jodkaliumlösung versetzt und schwach erwärmt. Das ausgeschiedene Jod wird mit n/10 Thiosulfatlösung titriert. 1 Mol der Jodosoverbindung macht 2 Äquivalente Jod frei:

Die von 0,3320 g Jodosobenzoat freigemachte Jodmenge verbrauchte bei der Titration 12,8 ccm n/10 Thiosulfatlösung.

Äquivalentgewicht: gefunden 268,
berechnet 267.

[32] A. Ch. (8) 10, 345.

[33] Diels und Alder, Ann. 460, S. 115.

[33a] Diss. Stadelmann, Würzburg, 1935, S. 30.

Versuche mit Dibenzoylperoxyd

1. Hydrobenzoin

8 g Hydrobenzoin[34] = 37,5 M. Mol wurden mit 2 g Dibenzoylperoxyd[35] = 8,3 M. Mol gemischt und langsam erwärmt, um eine homogene Schmelze zu erhalten; bei 105° erfolgte ein sehr plötzliches Aufschäumen, das eine schnelle Selbstzersetzung des Peroxyds anzeigt. Es wurde trotzdem noch 8 Stunden auf 108° gehalten. Die Jodkaliumprobe war nach dieser Zeit negativ, da aber vorher keine Probe gemacht wurde, gibt diese Zeit nur eine obere Grenze an.

Aufarbeitung:

Es ist Benzaldehydgeruch festzustellen.

Kohlendioxyd 4,6 M. Mol.

Mit Bikarbonat aus Äther 0,6 g = 4,9 M. Mol Benzoesäure.

Es wurde eine saure Wasserdampfdestillation gemacht, um eventuell gebildetes Benzaldehydacetal zu spalten.

Das Destillat wurde mit Bisulfitlösung versetzt, ausgeäthert und sodann die Bisulfitlösung mit Soda zersetzt. Die sodaalkalische Lösung wurde dann ihrerseits ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 0,08 g einer teilweise festen Substanz, die nach Benzaldehyd roch. Mit Phenylhydrazin konnte daraus 0,01 g = 0,05 M. Mol Benzaldehydhydrazon vom Sm. 150 bis 151° gewonnen werden[36].

2. Isohydrobenzoin[37a]

1,8 g = 8,0 M. Mol Isohydrobenzoin[37] vom Sm. 118 bis 119° werden in gleicher Weise mit 0,7 g = 2,9 M. Mol Dibenzoylperoxyd zur Reaktion gebracht, wie im vorherigen Versuch, mit dem sehr wesentlichen Unterschied, daß es gelang, bei 102 bis 103° eine klare Schmelze zu erzielen, ohne daß eine rasche Selbstzersetzung des Dibenzoylperoxyds stattfand. Nach 6½ Stunden war die Jodkaliumprobe negativ, also alles Peroxyd verbraucht.

Aufarbeitung:

Kohlensäure wurde nicht entwickelt.

In Äther bleibt ein Teil ungelöst (0,18 g einer weißen Substanz vom Sm. 244 bis 246°).

---

[34] Das Hydrobenzoin wurde durch Verseifen des nach S. 45 gewonnenen Hydrobenzoindibenzoates gewonnen, Sm. 136 bis 137°.

[35] Darstellung nach Pechmann und Vanino, Ber. 27, 2, S. 1511.

[36] Fischer, Ann. 190, S. 135, gibt 152,5° an.

[37] Das Isohydrobenzoin wurde durch Verseifen des nach S. 45 erhaltenen Isohydrobenzoindibenzoates dargestellt.

[37a] Vgl. dazu S. 37 den entsprechenden Versuch mit Phenyljodosobenzoat (I).

Mit Bikarbonat aus Äther 0,02 g — 0,16 M. Mol Benzoesäure. Im Destillat der sauren Wasserdampfdestillation konnte mit Dinitrophenylhydrazin kein Benzaldehyd nachgewiesen werden[38]. Aus dem Rückstand wurde nochmals 0,33 g = 2,7 M. Mol freie Benzoesäure gewonnen.

Triphenylmethyl mit Phenyljodosobenzoat

Wir stellten uns zunächst aus 5 g = 17,2 M. Mol Triphenylchlormethan und Quecksilber eine benzolische Lösung von Triphenylmethyl dar[39], die maximal 17,2 M. Mol Triphenylmethylradikale enthalten kann. Diese Lösung wurde unter Luftabschluß in einem Rundkolben, der mit Dimrothkühler versehen war, filtriert. Nun wurde die Lösung zum Kochen erhitzt (Temperatur 80°) und langsam 5 g = 11,2 M. Mol Phenyljodosobenzoat (I) in 170 ccm Benzol zugegeben. Dabei verblaßt die gelbe Farbe des Triphenylmethyls merklich. Nach 4 Stunden war die Jodkaliumprobe negativ.

Aufarbeitung:

Die benzolische Lösung wurde mit gesättigter Kaliumbikarbonatlösung durchgeschüttelt, aus der nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 1,1 g = 9 M. Mol Benzoesäure gewonnen wurden. Die benzolische Lösung wurde sodann einer neutralen Wasserdampfdestillation unterworfen und so das Benzol und das Jodbenzol, das in seiner Menge nicht bestimmt wurde, abgetrieben. Im Kolben blieben, als wasserdampfunflüchtiger Anteil, 3,8 g weiße Kristalle zurück, die einen Sm. von 150 bis 153° zeigten, nach dreimaligem Umkristallisieren aus Chloroform war der Sm. 162 bis 163° (Triphenylkarbinolbenzoat hat einen Sm. von 165°)[40]. Diese Substanz wurde einer präparativen Verseifung mit n/1 Kalilauge (9 Stunden) unterworfen; dabei fiel eine weiße Substanz an, die einen Sm. von 156° hatte; nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther schmolz sie bei 162°[41] und mit reinem Triphenylkarbinol gemischt zeigte sie keine Gefrierpunktdepression, in konzentrierter Schwefelsäure löste sie sich mit starker Halochromie[42]; es handelt sich demnach um Triphenylkarbinol, das durch Verseifung aus dem zu erwartenden Triphenylkarbinolbenzoat entstanden ist.

Phenylazotriphenylmethan[43] mit Phenyljodosobenzoat

1,55 g = 4,45 M. Mol Phenylazotriphenylmethan (n)[43] und 2 g Phenyljodosobenzoat (I) = 3,5 M. Mol wurden in einem kleinen Kolben, durch den

[38] Das Destillat wurde mit einer Lösung von Dinitrophenylhydrazin in 40prozentiger Schwefelsäure versetzt.

[39] Soc. 1917, II, S. 1659.

[40] Blicke, Amer. Soc. 45, S. 1969.

[41] Triphenylkarbinol hat nach Friedel und Crafts einen Sm. von 162,5°. Ber. 35, S. 3137.

[42] Vgl. dazu Ullmann, Ber. 35, S. 1813.

[43] Darstellung nach Gomberg, Ber. 30, S. 2043.
Formel: (n) Ph_3 CN = NPh.

Kohlensäure geleitet wurde, langsam erwärmt. Hinter den Kolben war ein mit 50prozentiger Kalilauge gefülltes Azotometer geschaltet, um den bei der Reaktion entstehenden Stickstoff zu bestimmen. Bei 80 bis 90° erfolgte eine sehr plötzliche Zersetzung des Azokörpers, wobei 93 % der Theorie an Stickstoff im Azotometer aufgefangen wurden. Die Reaktion wurde hiernach sofort unterbrochen, da schon jetzt die Jodkaliumprobe negativ war.

Aufarbeitung:

Das Reaktionsgut wurde in Aceton aufgenommen, wobei ein weißer Stoff ungelöst blieb (0,02 g), der seinem Sm. nach (268 bis 272° unkorrigiert) Tetraphenylmethan ist[44].

Nach Abdestillieren des Acetons wurde in Äther aufgenommen und mit Bikarbonat 0,17 g = 1,4 M. Mol Benzoesäure erhalten. Durch neutrale Wasserdampfdestillation wurde das Jodbenzol entfernt, ohne der Menge nach bestimmt zu werden; es hinterblieb ein fester bräunlicher Stoff (1,23 g), der mit n/1 Kalilauge verseift wurde.

Die 1,2 g verbrauchten dabei 2,45 ccm n/1 Kalilauge.

Äquivalent titriert 500, berechnet für Triphenylkarbinolbenzoat 352.

Nach der Verseifung wurde alkalisch mit Äther extrahiert, nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine schmutzigbraune Substanz vom Sm. 110°, die in konzentrierter Schwefelsäure mit starker Halochromie löslich war und nach dem Verdünnen mit Wasser wieder ausfiel[42] und dann einen Sm. von 140° hatte. Einmaliges Umkristallisieren aus Äther erhöhte den Sm. auf 149°. Der Mischschmelzpunkt mit reinem Triphenylkarbinol lag bei 155°, so daß es sich also mit größter Wahrscheinlichkeit um Triphenylkarbinol handelt, das durch Verseifen des Triphenylkarbinolbenzoats entstanden ist. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden[10].

Versuche mit Inden als Akzeptor

Da unverändertes Inden (b) (Siedepunkt 181°) von dem anfallenden Jodbenzol (Siedepunkt 188,5°) durch Destillation praktisch nicht zu trennen ist, erfolgte die Bilanz der entsprechenden Fraktion einfach so, daß von ihrer Gesamtmenge das Gewicht des theoretisch zu erwartenden Jodbenzols abgezogen und der Rest als »Inden zurück« bewertet wurde.

1. Inden (b) mit Phenyljodosobenzoat (I)

Normalapparatur

Temperatur 125°. Zeit 4 bis 4½ Stunden.

Jodkalium und Leukomalachitgrünprobe negativ.

Es wurden 20 g = 44,6 M. Mol Phenyljodosobenzoat (I) und 30 g Inden (b) = 288 M. Mol zur Reaktion gebracht.

[44] Wieland und Popper, Ber. 55 (II), S. 1823, geben 280 bis 282° an.

Aufarbeitung:

Mit Bikarbonat aus Äther 2,0 g = 16,5 M. Mol Benzoesäure.
Kohlendioxyd weniger als 0,5 M. Mol.
Neutrale Wasserdampfdestillation.
Rückstand 13,0 g einer festen braunen Substanz.
Destillat 24,5 g. Davon 9,1 g = 44,6 M. Mol Jodbenzol. Inden zurück 15,4 g = 145 M. Mol.

Indenumsatz 143 M. Mol, das entspricht dem 3,2fachen der Theorie. Der Rückstand wurde 10 Stunden mit n/1 in Kalilauge verseift; dabei wurden nochmals 4,7 g = 38,5 M. Mol Benzoesäure erhalten; es hinterbleiben bei der Verseifung 8,2 g einer harzartigen braunen Masse, die der Gesamtbilanz nach noch 35,2 M. Mol Benzoesäure enthalten muß, die dann augenscheinlich sehr schwer verseifbar gebunden sind. Alkalische und saure Wasserdampfdestillation dieser Masse lieferte kein Destillat. Daraus, sowie aus der Tatsache, daß das 3,2fache an Inden umgesetzt wurde, und daß 35,2 M. Mol Benzoesäure so schwer verseifbar sind, sowie aus dem harzartigen Charakter der Substanz schließen wir, daß eine Polymerisation stattgefunden hat nach der Art, wie sie im Schema H) wiedergegeben ist, aber monomere Hydrindenglykolbenzoate sowie Monobenzoate nicht vorliegen.

Kontrollversuch:

20 g Inden = 192 M. Mol wurden mit 6,7 g Jodbenzol = 33 M. Mol und 10 g Benzoesäure = 82 M. Mol 6½ Stunden auf 125° erhitzt. Bei analoger Aufarbeitung wie im Hauptversuch konnten die Ausgangsstoffe restlos zurückgewonnen werden; es wurde keinerlei Polymerisat gebildet.

2. Inden (b) und Phenyljodosometanitrobenzoat (II)

Normalapparatur

16 g Inden = 154 M. Mol wurden mit 10 g des Benzoates = 18,6 M. Mol zur Reaktion gebracht.
Temperatur 125°. Zeit 4½ bis 5 Stunden.
Jodkalium und Leukomalachitgrünprobe negativ.
Kohlendioxyd weniger als 0,5 M. Mol.
Mit Bikarbonat aus Äther 2,1 g = 12,5 M. Mol Metanitrobenzoesäure.
Neutrale Wasserdampfdestillation.
14 g Destillat, davon 3,9 g = 19,6 M. Mol Jodbenzol.
Inden zurück 10,1 g = 94 M. Mol.
Indenumsatz = 60 M. Mol, das entspricht dem 3,1fachen der Theorie.
Rückstand 9 g einer harzartigen Substanz, die wie im vorherigen Versuch mit dem Phenyljodosobenzoat untersucht wurde und bei der Verseifung nochmals 2,1 g = 12,5 M. Mol Metanitrobenzoesäure abspaltete. Saure und alkalische Wasserdampfdestillation des verseiften Rückstandes ergaben kein Destillat.

Kontrollversuch:

Ein Kontrollversuch wurde mit 10 g Inden, 3 g Jodbenzol und 4.1 g Metanitrobenzoesäure ausgeführt.

Temperatur 125°. Zeit 7 Stunden.

Mit Bikarbonat wurden 4.1 g Metanitrobenzoesäure zurückgewonnen. Die Wasserdampfdestillation lieferte 12 g Inden und Jodbenzol zurück. Im Kolben verbleibt ein Rest von nur 0,7 g einer grauen, amorphen Substanz, die mit dem im Hauptversuch gewonnenen Polymeren keinerlei Ähnlichkeit aufweist.

3. Inden (b) und Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

Normalapparatur

25 g Inden = 250 M. Mol und 10 g Metanitrophenyljodosobenzoat = 20,4 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Temperatur 125°. Zeit 1½ Stunden.

Jodkalium und Leukomalachitgrünprobe negativ.

Mit Bikarbonat aus Äther 0,7 g = 7,5 M. Mol Benzoesäure.

Wasserdampfdestillation (neutral).

Destillat 19,4 g Inden.

Rückstand 14,2 g (enthält bei diesem Versuch auch das Metanitrojodbenzol, da dieses mit Wasserdampf nur sehr schwer flüchtig ist), er hat das gleiche Aussehen wie in den beiden vorherigen Versuchen. Verseifen des Rückstandes liefert nochmals 0,5 g = 7,5 M. Mol Benzoesäure. Alkalische und saure Wasserdampfdestillation des verseiften Rückstandes liefern kein Destillat.

Indenumsatz 54 M. Mol, das ist das 2,5fache der Theorie.

Versuche mit Menthen als Akzeptor

1. Darstellung

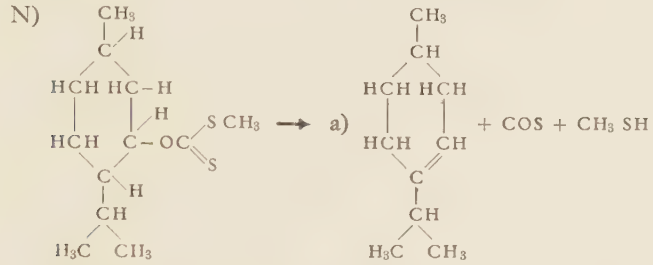
Zuerst wurde das von uns benötigte Menthen (Formel a) nach der von Tschugaeff ausgearbeiteten Methode dargestellt[45], die über folgende Stufen führt:

Aus Menthol[46] wird zunächst durch Kochen mit Natrium in Toluol das Alkoholat gemacht; auf dieses läßt man, nach Zusatz von absolutem Äther, Schwefelkohlenstoff einwirken und erhält so Menthylnatriumxanthogenat, das durch Umsatz mit Methyljodid in das Menthyl-methyl-xanthogenat übergeführt wird; dieses wird dann der trockenen Destillation unterworfen

[45] Ber. 32, S. 3333.

[46] Mentholracemat (Erg. D. A. B. 6) von Schering-Kahlbaum.

und zerfällt dabei nach folgendem Schema in Menthen, Kohlenoxysulfid und Methylmerkaptan:



Aus 100 g Menthol[46] wurden nach dieser Methode 50 g Menthen erhalten, das sind 57 % der Theorie. Diese Methode hat jedoch den großen Nachteil, daß sie durch die Verwendung von Methyljodid sehr teuer ist, abgesehen von den Unannehmlichkeiten, die das in der letzten Stufe entstehende Methylmerkaptan bereitet.

Wir gingen deshalb später so vor, daß wir uns nach der von Holmberg und Rosén[47] angegebenen Methode das Menthylxanthogenamid darstellten, das, wie ebenfalls von Tschugaeff[48] festgestellt wurde, beim Erhitzen auf 200 bis 220° in Menthen, Ammoniak und Kohlenoxysulfid zerfällt. Nach dieser Methode erhielten wir aus 200 g Menthol 136 g Menthen (Siedepunkt 168 bis 170°/760 mm), das sind 77 % der Theorie.

2. Menthen und Phenyljodosobenzoat (I)

Normalapparatur

50 g Menthen = 360 M. Mol und 25 g Phenyljodosobenzoat (I) = 56 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Temperatur 125°. Zeit 4½ Stunden.

Jodkaliumprobe negativ.

Aufarbeitung:

Kohlensäure = 1,83 M. Mol.

Mit Bikarbonat aus Äther 9,3 g Benzoesäure = 76 M. Mol.

Nach dem Trocknen des Äthers wird bei 12 mm im siedenden Wasserbad überschüssiges Menthen und Jodbenzol abdestilliert (49,3 g); eine Trennung dieser Komponenten erfolgte nicht, es müssen aber in dieser Fraktion 56 M. Mol Jodbenzol = 13,4 g enthalten sein, daß also 35,9 g = 260M. Mol Menthen zurückerhalten wurden. Der Menthenumsatz beträgt also 100 M. Mol. Das zurückgewonnene Menthen wird einige Tage über 4 g Maleinsäureanhydrid aufbewahrt, dann wurde abfiltriert; dabei hinterblieben 3 g eines weißen Körpers, der bei 136°, einmal aus Äther umkristallisiert, bei 141° schmolz.

[47] Ber. 58 (II), S. 1836.

[48] Ber. 35, II, S. 2481.

Löslichkeit des Maleinsäureanhydrids in Menthen bei 20°: 1 g Maleinsäureanhydrid in 10 bis 13 g Menthen.

Nach dem Abdestillieren des Menthens und des Jodbenzols hinterblieben 13,5 g eines braunen Öles, das im Vakuum fraktioniert wurde. Bei 140°/11 mm gehen davon 8,9 g über, die nicht weiter untersucht wurden. Bei dem Versuch, den hinterbliebenen Rest zu destillieren, wurde bei 165 bis 170° Badtemperatur nochmals 0,5 g = 4,1 M. Mol Benzoesäure abgespalten. Deshalb wurde dieser Rest präparativ verseift. Die Verseifungsflüssigkeit wurde nach dem Aufnehmen in Äther im Vakuum destilliert, wobei eine Hauptfraktion von 1,9 g bei 164 bis 168°/12 mm überging, während im Kolben ein pechartiger Rückstand von 1,2 g zurückblieb. Das Destillat lieferte bei der Verbrennung folgende Werte:

1. Gefunden: C 78,2%, H 11,4%.
2. Berechnet für ein Menthenol: C 77,92%, H 11,69%.

Einwaage: 0,0414 g Substanz : 0,1173 g CO_2, 0,042 g H_2O.

Auffällig ist der hohe Siedepunkt; die bekannten Menthenole sieden alle zwischen 90 bis 115° bei 14 mm.

3. Menthen und Phenyljodosometanitrobenzoat (II)

Normalapparatur

9,3 MM. = 5 g Phenyljodosometanitrobenzoat (II) und 20 g Menthen = 145 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Nach 5½ Stunden war die Jodkaliumprobe noch positiv, nach 7 Stunden negativ. Temperatur 125°.

Aufarbeitung:

Kohlensäure weniger als 0,5 M. Mol.

Beim Aufnehmen in Äther bleiben 1,1 g einer braunen, festen Masse ungelöst.

Mit Bikarbonat aus Äther 1,0 g = 6,1 M. Mol Metanitrobenzoesäure. Bei der Destillation der ätherischen Lösung im Vakuum wurden 17,5 g = 126 M. Mol Menthen und 1,9 g = 9,3 M. Mol Jodbenzol zurückerhalten. Im Kolben verblieb ein pechartiger, schwarzbrauner Rückstand (2,3 g), der nicht weiter untersucht wurde.

4. Menthen und Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

35 g Menthen und 20 g Metanitrophenyljodosobenzoat sollten zur Reaktion gebracht werden. Die Substanzen reagierten jedoch beim Mischen schon derart energisch, daß das Menthen durch die entstehende Reaktionswärme zum Sieden gebracht wurde. Der Versuch wurde nicht weiter aufgearbeitet.

Versuche mit Trimethyläthylen (h) als Akzeptor

1. Darstellung

Amylchlorid[49] wird durch ein mit nicht zu feinkörnigem Ätzkalk beschicktes, auf etwa 400 bis 450° erhitztes Eisenrohr von ungefähr 5 cm Durchmesser geleitet[50], wobei Salzsäure abgespalten wird und in guter Ausbeute Trimethyläthylen (h) entsteht; das so erhaltene Rohprodukt wurde, da es noch halogenhaltig (positive Kupferdrahtprobe) war, 2 Tage mit 5prozentiger Kalilauge geschüttelt, dann wurde es destilliert; bei 35 bis 38° ging reines halogenfreies Trimethyläthylen (h) über.

In einem Beispiel wurden so aus 80 g Amylchlorid 45 g Trimethyläthylen erhalten; das entspricht einer Ausbeute von 85 %.

2. Trimethyläthylen mit Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

45 g Trimethyläthylen wurden mit 14,7 g Metanitrophenyljodosobenzoat (III) 96 Stunden unter Rückfluß gekocht (Siedepunkt des Trimethyläthylens 35 bis 38°). Es trat in dieser Zeit keinerlei Reaktion ein; das Jodosobenzoat wurde unverändert zurücktitriert.

3. Trimethyläthylen im Bombenrohr mit Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

20 g Trimethyläthylen und 2 g Metanitrophenyljodosobenzoat (III) wurden unter Schütteln 30 Stunden bei einer Temperatur von 80 bis 90° zusammen im Bombenrohr erhitzt; nach dieser Zeit wurde der Versuch unterbrochen und nach Abdestillieren des Kohlenwasserstoffs 90 % der angewandten Metanitrophenyljodosobenzoatmenge zurücktitriert; dieser Verlust entspricht genau der normalen Selbstzersetzung des Jodosobenzoates während dieser Zeit bei 80°. Es hat also keine Reaktion stattgefunden.

4. Trimethyläthylen im Bombenrohr mit Phenyljodosobenzoat (I)

10 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 1 g Phenyljodosobenzoat unter Schütteln bei einer Temperatur von 80 bis 90° zusammen im Bombenrohr erhitzt. Es wurde analog wie im vorherigen Versuch aufgearbeitet. 95 % des Phenyljodosobenzoates wurden unverändert zurücktitriert; das entspricht wiederum der normalen Selbstzersetzung bei den angewandten Bedingungen.

---

[49] Das Amylchlorid stand uns aus Versuchen von Herrn U. v. Weber zur Verfügung, der es bei der Abtrennung der optisch aktiven Anteile aus Gärungsamylalkohol erhielt; es ist im wesentlichen das tert. Amylchlorid.

[50] Zuerst verwendeten wir ein Porzellanrohr von ungefähr 2 cm Durchmesser und feinkörnigen Ätzkalk, dabei wurde während des Versuches das Rohr durch entstehendes Chlorkalzium verstopft und zerbrach beim Erkalten; um dies zu verhindern, müssen vor allen Dingen pulverige Anteile des Ätzkalks vermieden werden. Mit obiger Anordnung konnten wir bis zur Erschöpfung der Füllung ohne Schwierigkeiten arbeiten.

Versuche mit 3-Brom-2-methylbuten als Akzeptor

Darstellung von Trimethyläthylendibromid[51]

Wir ließen zu einem Überschuß von Trimethyläthylen[52], das mit dem halben Volumen Äther verdünnt war, langsam Brom tropfen; die Reaktion ist stark exotherm. Wir arbeiteten in einem Schliffkolben, der mit einem Tropftrichter und einem Dimrothkühler versehen war, und den wir zur Ableitung der Reaktionswärme in einen Topf mit Eis stellten. Nachdem alles Brom eingetragen war, wurde der Äther und überschüssiger Kohlenwasserstoff bei gewöhnlichem Druck, der Rest im Vakuum abdestilliert. Das Dibromid geht dann bei 57 bis 60° 12 mm über[53].

Wir erhielten auf diesem Wege in einem Beispiel aus 50 g = 715 M. Mol Trimethyläthylen und 50 g = 312 M. Mol Brom, 65 g Trimethyläthylen-Dibromid = 283 M. Mol; das entspricht 91 % der Theorie.

1. Darstellung von 3-Brom-2-methylbuten (g)[54]

80 g Trimethyläthylendibromid wurden in einem mit Rückfluß versehenen Kolben ungefähr 5 Stunden mit 160 g Ätzkali und 50 ccm Äthylalkohol gekocht; nach dieser Zeit wurde der gesamte Kolbeninhalt einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Das Destillat, nachdem es in Äther aufgenommen und mit Natriumsulfat getrocknet war, lieferte bei 117 bis 121°/760 mm 30 g Trimethyläthylen-monobromid[54]; das sind 57,5 % des theoretisch Möglichen.

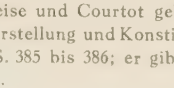
2. 3-Brom-2-methylbuten mit Metanitrophenyljodosobenzoat (II)

Dieser Versuch war in erster Linie darauf berechnet, die Frage zu klären, inwieweit die Konstitution des Akzeptors den Umsatz mit Aryljodosobenzoaten überhaupt beeinflußt; denn da das Trimethyläthylen selbst sich überhaupt nicht umsetzt, war es auf alle Fälle interessant, zu wissen, ob dieses nahe verwandte Monobromid imstande ist, zu reagieren.

21,5 g 3-Brom-2-methylbuten = 142 M. Mol und 10 g Metanitrophenyljodosobenzoat = 20,4 M. Mol wurden unter Rückfluß zusammen zum Sieden erhitzt.

[51] Vgl. Journ. d. Russ.-Phys.-Chem. Ges. 27, S. 56.
Formel des Trimethyläthylendibromids:

O)



[52] Darstellung siehe S. 27.

[53] Bleise und Courtot geben 57 °/14 mm an. Bl. (3) 35, S. 583.

[54] Darstellung und Konstitutionsbeweis des so erhaltenen Monobromids siehe Faworsky, Ann. 354, S. 385 bis 386; er gibt für das Monobromid einen Siedepunkt von 118 bis 120° bei 760 mm an.

Temperatur 118 bis 120°. Zeit 4½ Stunden.

Leukomalachitgrünprobe negativ.

Aufarbeitung:

Das Reaktionsgut wird nach beendeter Umsetzung bei gewöhnlichem Druck destilliert.

Fraktion a) 30 bis 33° = 0,2 g (nicht weiter untersucht).

Fraktion b) 113 bis 120° = 16,0 g = 108 M. Mol unverändertes Monobromid. Es wurde auf eine maximale Badtemperatur von 150° geheizt, ohne daß weitere Substanz destillierte. Aus dem Rückstand wurde mit Bikarbonat aus Äther 3,1 g = 27,6 M. Mol Benzoesäure erhalten. Im Äther unlöslich waren 0,5 g einer braunschwarzen Substanz. Nach dem Abfiltrieren der Benzoesäure aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Bikarbonatlösung konnte im Filtrat mit Silbernitrat 1,15 g Silberbromid gefällt werden; das entspricht 5.5/2 M. Mol Brom. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 11,1 g eines bräunlichen Öles. Diesem wurden Proben entnommen und in ihnen der Bromgehalt bestimmt. Berechnet auf die gesamten 11,1 g waren 6,3/2 M. Mol Brom nach Finkelstein[55] fällbar. Nach Carius wurde, berechnet auf die gesamten 11,1 g, 21/2 M. Mol Brom gefunden.

Es ergibt sich also folgende Brombilanz:

Zu Anfang des Versuches lagen 142/2 M. Mol Brom vor.

Das zurückgewonnene Monobromid enthält 108/2 M. Mol Brom. Im Filtratwasser der Benzoesäure 5,5/2 M. Mol Brom.

Im Destillationsrückstand nach Carius 21/2 M. Mol, davon sind 6,3/2 M. Mol nach Finkelstein fällbar.

Aus der Tatsache, daß mehr als 20,4 M. Mol Benzoesäure abgespalten wurden, ergibt sich, daß Dien entstanden sein muß.

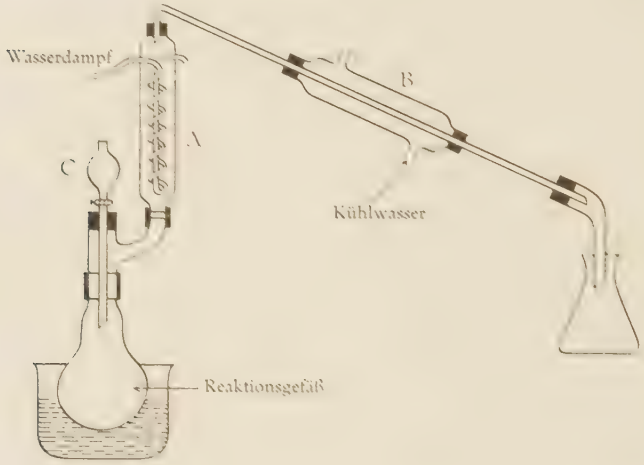
Die Brombilanz zeigt, daß mehr als 20,4/2 M. Mol Brom in Reaktion getreten sind. Daraus ergibt sich aber, daß auf 1 Mol des Aryljodosobenzoates mehr als 1 Mol des Monobromids gekommen sind, also in irgendeiner Stufe Polymerisation stattgefunden haben muß.

3. Versuch, das 3-Chlor-2-methylbuten darzustellen

Da, wie eben ausgeführt, das Mono-brom-trimethyläthylen (g) durch Bromwasserstoffabspaltung aus dem Dibromid (o) in guter Ausbeute zugänglich ist, versuchten wir, in Anlehnung an diese Methode, das entsprechende Chlorid (i) aus dem analogen Trimethyl-äthylen-dichlorid (k) durch Chlorwasserstoffabspaltung darzustellen.

[55] Ber. 43 (2), S. 1529.

Wir behandelten das Trimethylathylendichlorid (K)[56] bei 130 bis 140° mit einem Überschuß benzylalkoholischer Kalilauge[56a]; dabei arbeiteten wir in einem Schliffkolben, der mit einem Tropftrichter (C), zum langsamen Eintropfen des Dichlorids in die heiße Lauge, und einem mit Wasserdampf auf 100° geheizten Dimrothkühler (A) ausgestattet war, an dessen oberes Ende sich ein absteigendes Glasrohr, das mit einem gewöhnlichen Kühler (B) versehen war, anschloß.



Auf diese Weise war folgendes erreicht: Der mit Wasserdampf geheizte Dimrothkühler (A) wirkte für das Dichlorid, mit seinem Siedepunkt von 130 bis 135°, noch als Rückflußkühler, während gebildetes Trimethylathylenmonochlorid mit einem Siedepunkt von 97 bis 98°, erst im Kühler (B) des absteigenden Rohres kondensiert wurde und so der weiteren Einwirkung der Kalilauge entzogen war. Wir erhielten auf diese Weise aus 50 g Dichlorid 11,3 g eines Monochlorides, das einen Siedepunkt von 90 bis 100° hatte, es lieferte aber mit alkoholischer Silbernitratlösung schon in der Kälte Silberchlorid und zeigte sehr stark positive Finkelsteinreaktion[57]. 0,80 g ergaben dabei 0,93 g Silberchlorid[57a], das heißt aber, daß 85,3 % des gesamten Chlors

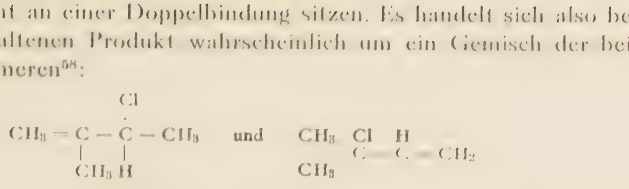
[56] Darstellung nach DRP. 251100, Friedländer, Bd. 10 (1912), S. 1024.

[56a] Ein Überschuß an Kalilauge wurde in Benzylalkohol aufgeschlemmt

[57] Ber. 43 (2), S. 1529.

[57a] Das Chlor des nach Finkelstein ausfallenden Natriumchlorids wurde als Silberchlorid zur Wägung gebracht.

nicht an einer Doppelbindung sitzen. Es handelt sich also bei dem von uns erhaltenen Produkt wahrscheinlich um ein Gemisch der beiden folgenden Isomeren[58]:



Versuche mit Trimethyläthylenglykoldibenzoat (p)[59a]

1. Darstellung

Wir hatten zuerst die Absicht, diesen Ester durch Benzoylieren des entsprechenden Glykols zu machen. Wir versuchten deshalb auf zwei verschiedenen Wegen, das Glykol darzustellen. Wir hofften einerseits nach Wagner[59], aus Trimethyläthylen (h) und 1prozentiger Kaliumpermanganatlösung, und andererseits nach Krassuski[60], aus Trimethyläthylendibromid (o) und Bleioxyd das Glykol zu erhalten; in beiden Fällen erzielten wir nur sehr geringe Ausbeuten. Nun war es Wurtz[61] gelungen, aus Trimethyläthylendibromid (o) mit Silberacetat direkt das Trimethyläthylenglykoldiacetat zu erhalten; dieses bestimmte uns, den Versuch zu machen, auf dem gleichen Wege mit Silberbenzoat das uns interessierende Trimethyläthylenglykoldibenzoat (r) herzustellen.

Wir schüttelten deshalb 40 g Trimethyläthylendibromid = 174 M. Mol und 36,4 g Silberbenzoat = 158 M. Mol bei gewöhnlicher Temperatur 20 Stunden in 100 ccm Aceton; es zeigte sich schon durch das Auftreten von gelbem Bromsilber, daß eine Umsetzung stattgefunden hatte.

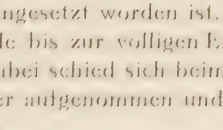
Aufarbeitung:

Es wurde zunächst vom gebildeten Bromsilber abfiltriert; da auch nicht umgesetztes Silberbenzoat im Niederschlag sein konnte, wurde dieser in verdünnter Salpetersäure aufgeschlemmt und längere Zeit auf 100° erwärmt, sodann wurde abfiltriert; im Filtrat konnte mit Chlorionen kein Silberchlorid gefällt werden, das heißt aber, daß alles Silberbenzoat während des Versuches umgesetzt worden ist. Die vom Bromsilber abfiltrierte acetonische Lösung wurde bis zur völligen Entfernung des Acetons auf dem Wasserbad eingeengt; dabei schied sich beim Erkalten Benzoesäure aus; deshalb wurde jetzt in Äther aufgenommen und die Benzoesäure mit Bikarbonat entfernt.

[58] Vgl. hierzu auch die Arbeiten von Tischtschenko, Ann. Chem. Zbl., 1937 (1), S. 572.

[59] Ber. 21, S. 1230.

[59a] (p)



[60] Zbl., 1902 (1), S. 628.

[61] A. Ch. (3) 55, S. 462.

es wurden so 13 g freier Benzoesäure = 106 M. Mol erhalten. Das Auftreten so großer Mengen freier Benzoesäure zeigt, daß die Reaktion zum größten Teil nicht in der von uns gewünschten Richtung verlaufen ist, sondern daß als Hauptreaktion eine Spaltung des Dibromids in Bromwasserstoff[61a] und Olefin, wie aus der Benzoesäurebilanz hervorgeht, sogar zum Dien bzw. Allen, stattgefunden hat.

Die ätherische Lösung wurde, nach dem Trocknen über Natriumsulfat, im Vakuum fraktioniert. Nach einem kurzen Vorlauf von unverändertem Trimethyläthylendibromid geht bis 180° Badtemperatur nichts mehr über; bei dieser Temperatur beginnt die Substanz im Kolben sehr stark zu sieden, ohne daß das Innenthermometer höher als bis 80° steigt; das bedeutet aber nichts weiter als eine Zersetzung eines Benzoesäureesters in freie Benzoesäure und ein niedrig siedendes Spaltprodukt. Die Destillation wurde deshalb unterbrochen; aus dem Kolbeninhalt konnte mit Bikarbonat aus Äther nochmals 1,1 g = 9 M. Mol Benzoesäure gewonnen werden. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

Darstellung des Trimethyläthylenglykoldibenzoats (p) aus Silberbenzoat und Trimethyläthylendichlorid (k)

Da bei der Einwirkung von Silberbenzoat auf Trimethyläthylendibromid die Reaktion in der dort erörterten Weise in der Hauptsache nicht das Dibenzoat des Trimethyläthylenglykols lieferte, weil das Dibromid zu leicht Bromwasserstoff abspaltet, versuchten wir jetzt an seiner Stelle das entsprechende Dichlorid ins Dibenzoat überzuführen.

35 g Trimethyläthylendichlorid[56] = 246 M. Mol und 38 g Silberbenzoat = 168 M. Mol wurden zuerst bei Zimmertemperatur in 100 ccm Aceton 48 Stunden geschüttelt; nach dieser Zeit waren 20% des Silberbenzoats umgesetzt.

> Die Probe wurde so durchgeführt, daß eine kleine Menge des Reaktionsgutes entnommen und das darin enthaltene Silberbenzoat und Silberchlorid abfiltriert wurde; diese Menge wurde getrocknet und zur Wägung gebracht, dann in verdünnter Salpetersäure aufgeschlemmt und mehrere Stunden auf 100° erwärmt; nun wurde filtriert und der auf dem Filter verbleibende Rest noch mehrmals zur Entfernung freier Benzoesäure mit Aceton gewaschen, dann wurde wieder getrocknet: die jetzt zur Wägung gelangende Substanz war reines Silberchlorid.

Deshalb wurde jetzt nach 30 Stunden in siedendem Aceton unter Rückfluß und starkem Rühren gekocht, danach war alles Silberbenzoat umgesetzt.

[61a] Der Bromwasserstoff bildet dann sekundär mit dem Silberbenzoat Bromsilber und freie Benzoesäure.

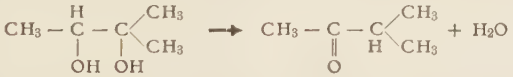
Aufarbeitung:

Nach dem Abfiltrieren des Silberchlorids wurde zunächst das Aceton auf dem Wasserbad entfernt und der Rückstand in Äther aufgenommen; dabei zeigte sich, daß 0,3 g einer voluminösen weißen Substanz in Äther unlöslich waren; sie wurden abfiltriert und noch zweimal mit Äther gewaschen; diese Substanz war nicht halogenhaltig (negative Kupferdrahtprobe).

Mit Bikarbonat wurden aus der ätherischen Lösung 5,05 g Benzoesäure = 41,5 M. Mol erhalten. Nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat wurde dieser abdestilliert; der Rückstand wurde dann zur Entfernung überschüssigen Dichlorids bei 14 mm auf dem Wasserbad erhitzt. Nun hinterblieben 11,7 g eines braunen Öles, das nicht weiter gereinigt wurde. 1,05 g davon verbrauchten bei der Verseifung 7,7 ccm n/1 methylalkoholischer Kalilauge.

Äquivalent gefunden 135, berechnet für Trimethyläthylendibenzoat 156. Eine zweite Probe wurde präparativ verseift, nachher schwefelsauer gemacht und mit Wasserdampf destilliert; das Destillat zeigte starke Jodoformreaktion[62].

O)



Krackversuch mit Trimethyläthylenglykoldibenzoat

5,7 g = 18,2 M. Mol des rohen Dibenzoates wurden 4 Stunden in einem kleinen Kolben, vor den eine Vorlage mit Maleinsäureanhydrid in Benzol geschaltet war, auf 180° erhitzt; dabei wurden 1,1 g = 9 M. Mol Benzoesäure abgespalten; der im Kolben verbleibende Rest war jetzt nicht mehr ölig, sondern hatte pechartiges Aussehen. Isopren konnte nicht nachgewiesen werden. Eine weitere Aufarbeitung erfolgte nicht.

Glykole als Akzeptoren

a) Isosafrolglykol (I)

Darstellung:

Uns stand von der Firma Schimmel & Co. geliefertes Safrol zur Verfügung, das wir durch 24stündiges Kochen mit 33prozentiger äthylalkoholischer Kalilauge in das isomere Isosafrol umlagerten[63]. Nach beendeter Umlagerung wurde das ganze Reaktionsgut mit Wasserdampf destilliert; das Destillat wurde im Scheidetrichter getrennt und das rohe Isosafrol mit Chlorkalzium getrocknet. Wir erhielten so aus 100 g Safrol 80 g eines rohen Isosafrols. Zur weiteren Reinigung[64] dieses Produktes wurde es in 250 ccm

[62] Vgl. hierzu Flawitzki, Ber. 10, S. 2240, und Eltokow, Ber. 16, S. 396.

[63] S. Nagai, Zbl., 1922, IV, S. 764.

[64] Siehe hierzu Ber. 42 (3), S. 3082.

Methylalkohol gelöst und mit 80 g Pikrinsäure versetzt, dann wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbad eine klare Lösung erzielt; beim Erkalten scheiden sich reichlich Kristalle von Isosafrolpikrat aus. Nach dem Abfiltrieren wurden im ganzen 60 g erhalten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol bei 73 bis 74° schmolzen; von diesem Reinheitsgrad wurden 46 g isoliert, die bei der Wasserdampfdestillation 20 g reines Isosafrol lieferten.

Oxydation des Isosafrols zum Glykol[65]

20 g reines Isosafrol wurden mit 40 g Merkuriacetat und 160 ccm Wasser 15 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt; dabei wird das zweiwertige Quecksilber zu einwertigem und zum Teil zum metallischen Quecksilber reduziert. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgut zur Entfernung nicht veränderten Isosafrols mit Wasserdampf destilliert; der Rückstand wurde sodann zwei Tage kontinuierlich mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieben 12 g Isosafrolglykol, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther bei 99 bis 100° schmolzen[66].

Isosafrolglykol und Phenyljodosobenzoat (I)

Normalapparatur

9,0 g Isosafrolglykol = 46 M. Mol und 4,1 g Phenyljodosobenzoat (I) = 9,2 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Jodkaliumprobe nach 4½ Stunden positiv, nach 6 Stunden negativ.

Aufarbeitung:

Kohlensäure weniger als 0,5 M. Mol.

Mit Bikarbonat aus Äther 1,9 g = 16,6 M. Mol Benzoesäure. Neutrale und anschließend saure Wasserdampfdestillation geben keine sichtbare Trennung, aber das Destillat zeigte in beiden Fällen sehr starke Silberspiegelreaktion auf Aldehyde. Der Rückstand der Wasserdampfdestillation wurde deshalb in Äther aufgenommen und mit Bisulfitlösung durchgeschüttelt; dabei fällt eine sehr voluminöse Bisulfitverbindung aus, die abfiltriert wurde und zusammen mit der von der ätherischen Schicht abgetrennten Bisulfitlösung mit Kaliumkarbonat zersetzt wurde. Die so erhaltene alkalische Lösung wurde mit Äther extrahiert; nach dem Trocknen des Äthers mit Natriumsulfat wurde im Vakuum fraktioniert. Dabei gingen bei 141 bis 142° 14 mm[67] 1,4 g eines Öles[68] über, das in der Vorlage nicht erstarrte; es zeigte

[65] Ber. 36 (3), S. 3579. Balbiano und Paolini.

[66] Bouschmakin, Ber. 24, S. 3490, gibt 101 bis 102° an.

[67] Piperonal hat nach Fittig, Ann. 152, S. 38, einen Sm. von 37°, nach Perkin Soc. 109, S. 907, einen Siedepunkt von 144°/14 mm, nach Otto A. Ch. (7) 13, S. 124, einen Siedepunkt von 140° bei 15 mm.

[68] Bei längerem Stehen färbte sich das Öl braun, dazu vgl. auch Schimmel & Co., Ber. vom April 1904, S. 1321.

sehr starke Silberspiegelreaktion; der Versuch mit Phenylhydrazin ein festes Hydrazon zu erhalten, lieferte nur eine ölige Schmiere, die auch beim Waschen mit Wasser nicht fest wurde[69].

b) Menthandiol (3,4) (m)

Darstellung:

Dieses Glykol wurde in enger Anlehnung an das DRP. 574838[70] auf folgendem Wege dargestellt: 65 g Menthen[71] = 470 M. Mol, 93 ccm 30prozentiger Essigsäure, 0,3 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 0,5 g Silbersulfat wurden in einem Kolben, der mit einem Tropftrichter und einem guten Rührer[72] versehen war, auf 60° erwärmt. Im Laufe von 10 Stunden wurden dann 46 ccm 30prozentigen Wasserstoffsuperoxyds tropfenweise zugegeben und anschließend noch so lange unter Rühren auf 60° gehalten, bis alles Wasserstoffsuperoxyd verbraucht ist (ungefähr 50 Stunden). Nach dieser Zeit wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung mit gesättigter Kaliumbikarbonatlösung entsäuert. Nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers wurde bei 12 mm auf dem siedenden Wasserbad unverändertes Menthen und gebildetes Menthenoxyd entfernt (zusammen 26 g). Im Hochvakuum (0,06 mm) und einer Badtemperatur von 115 bis 120° wurden dann 40 g (233 M. Mol = 49% der Theorie) Menthandiol erhalten, während im Kolben 14 g höher siedende Substanzen verblieben. Nach fast einjährigem Stehen einer kleinen Probe des Glykols kristallisierte es zum Teil aus; die Kristalle haben einen Sm. von 77°[73]. Wenn wir ein eben erst hergestelltes Präparat mit einem dieser Kristalle impften, dann waren schon nach 1 Tag reichlich Kristalle angefallen; bei der Darstellung des Menthandiols ist also ein Gemisch fester und flüssiger stereoisomerer Diole entstanden.

Menthandiol (m) mit Phenyljodosobenzoat (I)

16 g Menthandiol = 92 M. Mol und 10 g Phenyljodosobenzoat (I) = 22,4 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Normalapparatur

Temperatur 40 bis 50°. Zeit 5 Stunden.
Jodkaliumprobe negativ.

Aufarbeitung:
Kohlensäure 0,64 M. Mol.

Einige Tropfen des Reaktionsgemisches geben starke Silberspiegelreaktion auf Aldehyde. Mit Bikarbonat aus Äther 5,05 g Benzoesäure = 41,5 M. Mol.

[69] Vgl. Rudolph, Ann. 248, S. 103.
[70] Friedländer, Bd. 19, S. 726.
[71] Darstellung siehe S. 25.
[72] Es ist für die Umsetzung sehr wichtig, daß der Rührer imstande ist, die beiden Flüssigkeitsschichten, Menthen und Essigsäure, innig zu vermischen.
[73] Vgl. hierzu Wagner, Ber. 27 (2), S. 1641.

Neutrale Wasserdampfdestillation.

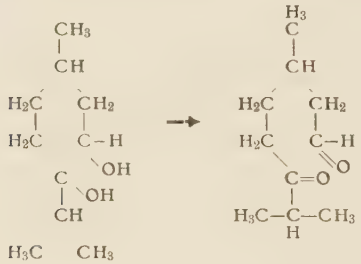
Destillat 8,4 g. Rückstand 9,0 g Menthandiol = 52 M. Mol. Das Destillat wird nach dem Aufnehmen in Äther getrocknet und im Vakuum destilliert. Es wurden 3 Fraktionen erhalten:

1. 4,55 g vom Siedepunkt 66 bis 68°/12 mm Jodbenzol entspricht 22,3 M. Mol.
2. 1,4 g Siedepunkt 106 bis 108°/12 mm.
3. 1,65 g Siedepunkt 118 bis 122°/12 mm.
4. 0,6 g eines braunen Rückstandes, der höher als 140°/12 mm siedet.

Fraktion 2 gibt eine sehr schwache, Fraktion 3 keine Silberspiegelreaktion; aus Fraktion 3 konnte eine Semikarbazon vom Sm. 258° erhalten werden.

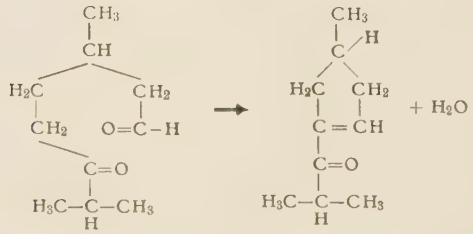
Wenn die Dehydrierung des Methandiols nach dem gleichen Schema verläuft wie diejenige des Hydrobenzoins, und wir haben keinen Grund, dies nicht anzunehmen, dann müßte folgendes Produkt entstehen:

P)



Die zu Anfang starke Silberspiegelreaktion deutete darauf hin, daß ein Aldehyd entstanden ist; daß nach der Aufarbeitung die Silberspiegelreaktion nur noch sehr schwach ist, beweist, daß das gebildete Aldehyd Folgereaktionen unterlegen ist, von denen wir die folgende für die wahrscheinlichste halten:

Q)



In einem späteren Wiederholungsversuch wurde die Aufarbeitung dahingehend geändert, daß sofort nach Ende der Reaktion mit Äther aufgenommen und dann mit Bisulfitlösung geschüttelt wurde. Es gelang eine Bisulfitverbin-

dung zu fassen, die jedoch nicht einwandfrei identifiziert werden konnte. Weitere Untersuchungen in dieser Richtung erscheinen aber nach den bisherigen Resultaten durchaus lohnenswert.

c) Isohydrobenzoin[74] *mit Phenyljodosobenzoat (I)*

Normalapparatur

5 g Isohydrobenzoin = 33,5 M. Mol und 3,5 g Phenyljodosobenzoat (I) = 7,8 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht. Das gesamte Reaktionsgut wurde vor Entfernung der Benzoesäure einer sauren (um eventuell gebildetes Benzaldehydacetal zu zerlegen) Wasserdampfdestillation unterworfen. Im Destillat kann Benzaldehyd als Dinitrophenylhydrazon[75] vom Sm. 218 bis 219° gefällt werden; es wurden 3,7 g = 15,3 M. Mol = 98 % der Theorie gefunden.

Der Destillationsrückstand wurde zur Rückgewinnung unverbrauchten Glykols alkalisch gemacht und kontinuierlich mit Äther extrahiert. Die alkalische Lösung lieferte beim Ansäuern mit Schwefelsäure 1,92 g Benzoesäure = 15,6 M. Mol = 100 % der Theorie.

Zyklohexen als Akzeptor

Die Versuche mit Zyklohexen (c) wurden nicht in der üblichen Apparatur durchgeführt, sondern das jeweilige Aryljodosobenzoat wurde in Zyklohexen gelöst (eine klare Lösung wurde immer erst beim Sieden erreicht) und in einem Schliffkolben mit Dimrothkühler, unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff bis zum Ende der Reaktion, das, wie üblich, mit Hilfe der Jodkaliumprobe festgestellt wurde, zum Sieden erhitzt.

1. Zyklohexen und Phenyljodosobenzoat (I)

10 g Phenyljodosobenzoat = 22,4 M. Mol und 150 g Zyklohexen = 1820 M. Mol wurden zusammen gekocht. Temperatur 83°, Zeit 9 Stunden. Jodkaliumprobe negativ.

Aufarbeitung:

Kohlensäure weniger als 0,5 M. Mol.

Nach Ende des Versuches wurde das überschüssige Zyklohexen durch Destillation entfernt und aus dem Rückstand mit Bikarbonat aus Äther 2,6 g Benzoesäure = 20,6 M. Mol gewonnen. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet, dann abdestilliert und der Rest im Vakuum fraktioniert. Zuerst wurde bei 14 mm auf dem siedenden Wasserbad 4,2 g = 20,6 M. Mol Jodbenzol erhalten.

[74] Darstellung siehe S. 45.

[75] Das Wasserdampfdestillat wurde in einer Vorlage, die mit einer Lösung von Dinitrophenylhydrazin in 40prozentiger Schwefelsäure beschickt war, aufgefangen; das ausfallende Hydrazon wurde dann abfiltriert und nach dem Waschen mit Wasser im Vakuum bei 80° getrocknet.

Danach wurden folgende Fraktionen gefunden:

a) 0,8 g zwischen 110 bis 115°/14 mm (die nicht weiter untersucht wurden).

b) 2,3 g zwischen 125 bis 136°/14 mm.

c) 1,2 g Rückstand, der, um Krackreaktionen zu vermeiden, nicht weiter destilliert wurde.

b und c wurden einer quantitativen Verseifung unterworfen.

Verseifung von b:

0,41 g verbrauchen 19 ccm n/10 Kalilauge.

Äquivalent gefunden 215, berechnet für ein Zyklohexenolbenzoat 201.

Verseifung von c:

0,215 g verbrauchen 14,6 g n/10 Kalilauge.

Äquivalent gefunden 147,5, berechnet für ein Zyklohexan-Dioldibenzoat 162.

1a. Zyklohexen und Phenyljodosobenzoat

Da es nach den vorhergehenden Versuchen wahrscheinlich erschien, daß die Krackreaktion in der auf Seite 15 erörterten Weise auch Zyklohexadien liefern könnte, wurde in diesem Versuch darauf hingearbeitet, dieses zu fassen. Zu diesem Zweck wurden 15 g Phenyljodosobenzoat (I) = 33,6 M. Mol und 100 ccm Zyklohexen zusammen gekocht. Dabei wurde auf eine Kontrolle der Kohlensäurebildung, die uns ja in ihrem Umfange aus dem vorhergehenden Versuch bekannt war, verzichtet, und statt dessen wurde eine Lösung von Maleinsäureanhydrid in Benzol als Sicherheitsvorlage verwandt, die den Sinn hatte, das Entweichen von etwa gebildetem Zyklohexadien unmöglich zu machen[76].

Aufarbeitung:

Temperatur 83°. Zeit 31 Stunden.

Nach 19 Stunden negative Jodkaliumprobe.

Nach Ende des Versuchs wurde das Zyklohexen (Siedepunkt 83°) und damit auch eventuell gebildetes Zyklohexadien (Siedepunkt 81 bis 82°) abdestilliert und mehrere Tage über Maleinsäureanhydrid aufbewahrt. Dann wurde vom ungelösten Maleinsäureanhydrid abfiltriert und aus dem Filtrat das Zyklohexen abdestilliert; dabei hinterblieben 0,15 g weiße Kristalle vom Sm. 143°, die nach dem Waschen mit heißem Benzol einen Sm. von 146° zeigten. Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Zyklohexadien[77] und Malein-

[76] Über die Reaktion zwischen Maleinsäureanhydrid und Zyklohexadien siehe auch Diehls und Alder, Ann. 460, S. 115.

[77] Darstellung nach Crossley, Soc. 85 (2), S. 1416; aus Zyklohexandibromid (1, 2) mit Chinolin. Das Dibromid wurde aus Zyklohexen und Brom nach Bayer, Ann. 278, S. 108, erhalten. 8 g Zyklohexadien vom Siedepunkt 81 bis 82° wurden dabei aus 100 g Dibromid gewonnen.

säureanhydrid dargestellten Additionsprodukt[70] zeigte keine Depression. Die Sicherheitsvorlage wurde nicht aufgearbeitet, da es gelungen war, im Reaktionsgut Zyklohexadien nachzuweisen.

1b. Zyklohexen und Phenyljodosobenzoat (I)

In diesem Versuche wurde einzig und allein darauf hingearbeitet, Zyklohexadien als Sekundärprodukt zu fassen. Dieser Versuch stellt nur eine Kontrolle des Vorhergehenden dar. Wie anschließend auf Seite 42 erörtert werden wird, war das im vorherigen Versuch verwendete Maleinsäureanhydrid nicht ganz rein; diesmal wurde gereinigtes Maleinsäureanhydrid (siehe S. 42) benutzt. Die Anordnung entspricht der vorher beschriebenen vollkommen. Zur Begünstigung der Benzoesäureabspaltung wurde diesmal 90 Stunden auf 83° gehalten.

20 g Phenyljodosobenzoat (I) = 44,8 M. Mol und
150 g Zyklohexen = 1820 M. Mol wurden dabei angesetzt.

Bei der Aufarbeitung wurde so vorgegangen, daß nach beendeter Reaktion das Zyklohexen abdestilliert wurde und dann 4 Wochen über 2 g gereinigtem Maleinsäureanhydrid stand; dann wurde alles Zyklohexen durch Destillation entfernt; dabei hinterblieb eine weiße Kristallmasse, die mit heißem Benzol gewaschen wurde, um unverbrauchtes Maleinsäureanhydrid zu lösen; 0,8 g blieben ungelöst; diese waren in Wasser erst nach langem Kochen (5 Stunden) löslich; sie zeigten mit dem synthetischen Additionsprodukt aus Zyklohexen und Maleinsäureanhydrid keine Gefrierpunktdepression. 0,1065 g wurden durch Erwärmen in n/10 Kalilauge gelöst und verbrauchten dabei 12,2 ccm dieser Lauge.

Äquivalent gefunden 87,5, berechnet für das Additionsprodukt $C_{10}H_{10}O_3$ 89.

2. Zyklohexen und Phenyljodosometanitrobenzoat (II)

7 g Phenyljodosometanitrobenzoat (II) = 13,1 M. Mol und 70 g Zyklohexen = 860 M. Mol wurden zusammen gekocht.

Temperatur 83°. Zeit 25 Stunden.

Nach 24 Stunden war die Jodkaliumprobe noch sehr schwach positiv, nach 25 Stunden war sie negativ.

Aufarbeitung:

Kohlensäure weniger als 0,5 M. Mol.

Der Zyklohexenüberschuß wird abdestilliert; es hinterbleiben 7 g eines braunen Öles, aus denen sich beim Erkalten Metanitrobenzoesäure ausscheidet; diese wurde daraus in der üblichen Weise mit Bikarbonat aus Äther gewonnen (2,4 g = 14,4 M. Mol; Sm. 133°). Der Äther wurde sodann mit Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert; als Rückstand hinterblieben 4,6 g eines bräunlichen Öles. 3,0 g dieses Öles wurden im Vakuum fraktioniert. Bei 68 bis 72°/14 mm gehen dabei 1,9 g Jodbenzol = 9,3 M. Mol

über. Es hinterbleibt ein Rest von 1,1 g; bei dem Versuch, auch diesen zu destillieren, wurde bei einer Badtemperatur von 155° nochmals Metanitrobenzoesäure abgespalten; es handelt sich also fraglos um einen Metanitrobenzoesäureester.

Zyklohexandiol(1,2)dibenzoat (cis) vom Sm. 62 bis 63°[78]

1. Darstellung

Das cis-Zyklohexandiol wurde aus Zyklohexen und 2prozentiger Kaliumpermanganatlösung nach Markownikoff[79] dargestellt. Aus 12 g = 172 M. Mol Zyklohexen wurden 3 g = 26 M. Mol Glykol vom Sm. 98 bis 99°[80] erhalten; das sind 15,1 % der Theorie. Aus dem so erhaltenen Diol wurde durch benzoylieren in Pyridin[81] das Dibenzoat dargestellt, das trotz dreimaligem Umkristallisieren aus Äther einen unveränderten Sm. von 62 auf 63°[82] zeigte. Es wurden nach dem Umkristallisieren 7 g des Dibenzoates erhalten; das sind 22,5 M. Mol = 83 % der Theorie.

2. Krackversuch in Zyklohexen

7,0 g des Zyklohexandiol(1,2)dibenzoates = 22,5 M. Mol wurden 95 Stunden in Zyklohexen unter Rückfluß gekocht.

Aufarbeitung:

Danach wird das Zyklohexen abdestilliert und dann mehrere Tage über 2 g Maleinsäureanhydrid aufbewahrt. Dann wurde alles Zyklohexen durch Destillation entfernt; es hinterblieben weiße Kristalle, die zur Entfernung nicht umgesetzten Maleinsäureanhydrids mit heißem Benzol gewaschen wurden: 0,2 g blieben ungelöst zurück. Diese zeigten einen Sm. von 143° und gaben mit dem synthetischen Additionsprodukt aus Zyklohexadien und Maleinsäureanhydrid keine Gefrierpunktdepression.

Nachdem am Ende des Versuches das Zyklohexen abdestilliert worden war, hinterblieb ein fester weißer Rückstand, der in Äther aufgenommen wurde. Mit Bikarbonat wurde aus der Lösung 0,2 g Benzoesäure = 1,6 M. Mol erhalten; außerdem wurden 6,7 g unverändertes Dibenzoat zurückgewonnen.

3. Zyklohexandiol(1,2)dibenzoat (cis) ohne Lösungsmittel erhitzt

4 g des Dibenzoates wurden in einem Kolben, der durch eine Vorlage, die eine Lösung von Maleinsäureanhydrid in Benzol enthielt, abgeschlossen

[78] Zur Konfiguration vgl. Boeseken, Rec. 47, S. 683ff.

[79] Ann. 302, S. 22.

[80] Markownikoff, Ann. 302, S. 22, gibt 99 bis 100° an.

[81] Ann. 301, S. 101.

[82] Brunel, Bl. (3) 29, S. 233, gibt 71,5° an. — In der neueren Arbeit von Verkade und Mitarbeitern ist 62,6 bis 63,6° angegeben, A. 477, S. 292.

war, 80 Stunden auf 125° erhitzt. Sodann wurde der Kolbeninhalt in Äther aufgenommen und mit Bikarbonatlösung geschüttelt. Die Bikarbonatlösung wurde dann ihrerseits mit Schwefelsäure angesäuert und ausgeäthert; nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers hinterblieb kein Rest, es war also trotz der höheren Temperatur gegenüber dem vorhergehenden Versuch keine Benzoesäure abgespalten worden. Die Krackreaktionen scheinen also, was durch den folgenden Versuch bestätigt wird, unter anderem auch eine Funktion des Lösungsmittels zu sein.

4. Zyklohexandiol(1,2)dibenzoat in Nitrobenzol

Die Erfahrungen, die in der Arbeit von Op de Hipt[83] niedergelegt worden sind, gaben uns Veranlassung, eine Krackung in Nitrobenzol vorzunehmen (einem Lösungsmittel von großem Dipolmoment).

3,3 g Zyklohexandiol(1,2)dibenzoat (cis) = 10,2 M. Mol wurden 16 Stunden in Nitrobenzol auf 165° erhitzt. Das Destillat wurde in einer Vorlage, die mit einer Lösung von Maleinsäureanhydrid in Benzol beschickt war, aufgefangen. Nach Ende des Versuches wurde das Benzol der Vorlage (nach mehrtägigem Stehen) vom Niederschlag abgesaugt und dieser noch einigemal mit heißem Benzol gewaschen; dabei hinterblieben 0,2 g weiße Kristalle, die einen Sm. von 144 bis 145° zeigten und mit dem synthetischen Additionsprodukt aus Zyklohexadien und Maleinsäureanhydrid keine Gefrierpunkterniedrigung zeigten. Aus dem im Kolben verbliebenen Rest wurde mit Bikarbonat 0,25 g = 2,05 M. Mol Benzoesäure erhalten.

5. Zyklohexandiol(1,2)dibenzoat (trans)

Darstellung

Aus 5 g Zyklohexandiol (1,2) (trans) = 43 M. Mol vom Sm. 104° (korr.)[84] wurde durch benzoylieren mit Benzoylchlorid in Pyridin[85] 9 g = 27,7 M. Mol = 65 % der Theorie reines Dibenzoat vom Sm. 91 bis 93°[86] erhalten.

Krackversuch in Zyklohexen: 9 g = 27,7 M. Mol des Dibenzoates wurden in analoger Weise wie im gleichen Versuch mit dem cis-Dibenzoat 95 Stunden in 100 g Zyklohexen gekocht; die Aufarbeitung war ebenfalls die gleiche.

Es wurden 0,4 g Additionsprodukt gefunden, die mit dem synthetischen Material keine Gefrierpunktdepression ergaben. Benzoesäure wurden 0,4 g = 3,3 M. Mol abgespalten. 8,4 g des Dibenzoates wurden zurückerhalten.

---

[83] Diss. Op de Hipt, Würzburg, 1936.

[84] Dieses Glykol wurde von Herrn Meins aus Zyklohexenoxyd und Wasser nach Cr. 137, S. 63, Bl. (3) 29, S. 884, A. Ch. (8) 6, S. 284, dargestellt. Zur Konfiguration vgl. Boeseken, Rec. 47, S. 683 usw.

[85] Ann. 301, S. 101.

[86] Bl. (3) 29, S. 235, gibt Brunel 93,5° an.

Diese Krackversuche mit den Zyklohexandiol(1,2)dibenzoaten sind zwar noch mit dem nicht besonders gereinigten Maleinsäureanhydrid ausgeführt, doch zeigt die Parallele der abgespaltenen Benzoesäure mit der Menge des Additionsproduktes und vollends das Fehlen freier Benzoesäure im Versuch 3 genügend, daß eine ernstliche Einschränkung der Befunde dadurch nicht eintritt.

Reinigung des Maleinsäureanhydrids

Im Verlaufe der Untersuchungen stellte sich heraus, daß das von uns verwandte Maleinsäureanhydrid[87] stets von einer Verunreinigung begleitet wurde, die in Benzol schwer löslich, in Wasser jedoch leicht löslich ist, und die einen Schmelzpunkt von 142 bis 143° hat. Durch Destillation konnte dieser Stoff nicht entfernt werden. Wir gingen deshalb bei der Reinigung so vor, daß wir das Maleinsäureanhydrid in Benzol lösten, dann vom ungelösten abfiltrierten und die benzolische Lösung kurze Zeit mit Eiswasser durchschüttelten, danach wurde das Benzol mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Das zurückbleibende Maleinsäureanhydrid wurde noch zweimal bei gewöhnlichem Druck destilliert und zeigte sich dann frei von obigem Begleitstoff.

Prüfung: 1 g reines Maleinsäureanhydrid ist in 5 bis 6 ccm absolutem Benzol bei gelindem Erwärmen klar löslich und fällt beim Erkalten nicht wieder aus.

Anethol (f) als Akzeptor

a) Anethol (f) und Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

Normalapparatur

23 g Anethol = 155 M. Mol und 7 g Metanitrophenyljodosobenzoat (III) = 14,2 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Temperatur 80 bis 90°. Zeit 9 Stunden.

Nach 7 Stunden positive Jodkaliumprobe, nach 9 Stunden negative Jodkalium- und Leukomalachitgrünprobe.

Aufarbeitung:

Kohlensäure weniger als 0,5 M. Mol.

Mit Bikarbonat aus Äther 0,3 g Benzoesäure = 2,45 M. Mol.

Neutrale Wasserdampfdestillation.

Destillat 20,5 g = 139 M. Mol Anethol.

Rückstand 8,2 g, darin enthalten 14,2 M. Mol Metanitrojodbenzol = 3,55 g.

Der gesamte Rückstand wird präparativ verseift und liefert dabei mit Bikarbonat aus Äther nochmals 2,0 g Benzoesäure = 16,4 M. Mol. Die

[87] Eine von Dr. Bockemüller freundlicherweise zur Verfügung gestellte Probe umdestillierten Maleinsäureanhydrids zeigte die gleiche Verunreinigung.

ätherische Lösung wird getrocknet, der Äther abdestilliert; dabei hinterbleibt ein Rest von 5,7 g, der neben Metanitrojodbenzol Anetholglykol enthalten sollte. Da jedoch das Anetholglykol, selbst bei der Destillation im Vakuum, nicht ohne weitgehende Umwandlung destilliert werden kann[87a], also auf diesem Wege nicht zu isolieren ist, wurde der gesamte Rückstand zur Überführung des Anetholglykols in das destillierbare Anetholglykoldiacetat[88] 5 Stunden mit 10 g Essigsäureanhydrid auf 100° erwärmt und dann im Vakuum fraktioniert. Nachdem gebildete Essigsäure und überschüssiges Essigsäureanhydrid abgetrieben worden waren, gingen bei 142 bis 145°/14 mm 3,2 g Metanitrojodbenzol = 12,8 M. Mol über; zwischen 180 und 200°/14 mm[88] destilliert sodann ein schweres Öl (1,6 g) über; es hinterbleibt ein brauner, zähflüssiger Rückstand von 1,5 g. Von dem Öl wurde eine Verseifung gemacht.

0,435 g verbrauchen 32,8 ccm n/10 Kalilauge.

Äquivalent gefunden 132,5, berechnet für Anetholglykoldiacetat 133.

Es wurden also 1,6 g = 6,0 M. Mol = 42,5 % der Theorie an Anetholglykoldiacetat erhalten.

b) Anethol (f) und Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

Normalapparatur

23 g Anethol = 155 M. Mol und 5 g Metanitrophenyljodosobenzoat (III) = 10,2 M. Mol wurden zur Reaktion gebracht.

Temperatur 125°. Zeit 4½ Stunden.

Jodkalium- und Leukomalachitgrünprobe negativ.

Mit Bikarbonat aus Äther 0,5 g Benzoesäure = 4,2 M. Mol. Neutrale Wasserdampfdestillation.

19,4 g Destillat = 130 M. Mol Anethol zurück.

6,7 g Rückstand, davon 10,2 M. Mol Metanitrojodbenzol = 2,52 g.

Der Rückstand wird einer präparativen Verseifung mit n/1 Kalilauge unterworfen; er liefert dabei nur 0,2 g = 1,54 M. Mol Benzoesäure und eine schwarzbraune, harzartige Substanz (6,0 g), die nicht weiter untersucht wurde.

Propenylbenzol als Akzeptor (e)

1. Darstellung

Wir versuchten zuerst in Anlehnung an die von Klages[89] ausgearbeitete Methode, der durch die Einwirkung von überschüssiger Grignardverbindung auf aromatische und aromatisch-aliphatische Ketone und nachträgliches Erhitzen auf 100° und höher Alkyl(1)phenyl(1)styrole darstellte, aus Benzal-

[87a] Beilstein, Bd. 6, S. 1123.
Tiefenau und Daufresne, C. v. 144, S. 1355.

[88] RAL (5) 16, I, S. 483, Siedepunkt des Anetholglykoldiacetats 203°/20 mm.

[89] Ber. 35, S. 2633ff.

dehyd und überschüssigem Äthylmagnesiumbromid in analoger Weise Phenyl(1)methyl(2)äthylen darzustellen.

100 g Äthylbromid = 915 M. Mol wurden mit 20 g Magnesiumspänen = 450 M. Mol in absolutem Äther in der gebräuchlichen Weise in die Grignardverbindung übergeführt. Nachdem alles Magnesium gelöst war, wurde unter Kühlung 40 g Benzaldehyd = 380 M. Mol zugegeben; nach einstündigem Stehen wurde dann der Äther abdestilliert und 5 Stunden auf 120 bis 130° erhitzt; die überschüssige Grignardverbindung wurde sodann mit Eiswasser, dem etwas verdünnte Schwefelsäure zugesetzt war, in Äthylalkohol übergeführt. Nach dem Zugeben des Wassers schied sich ein Öl aus, das ausgeäthert und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert wurde. Es wurde auf diese Weise jedoch nicht der gewünschte Kohlenwasserstoff erhalten, sondern bei 107 bis 110°/14 mm gingen 45 g Phenyläthylkarbinol über.

Nach der Angabe von Hell und Bauer[90] kann dieser Alkohol durch wiederholtes Destillieren bei gewöhnlichem Druck in das von uns gesuchte Propenylbenzol übergeführt werden. Veranlaßt durch die Resultate der Arbeit von Hibbert[91] führten wir eine derartige Destillation des Alkohols unter Zusatz von 0,2 g Jod durch. Wir erhielten auf diese Art eine glatte Spaltung in Olefin und Wasser (Badtemperatur 210 bis 240°; der in der Vorlage aufgefangene Kohlenwasserstoff wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, getrocknet und im Vakuum destilliert. Aus 45 g Phenyläthylkarbinol = 333 M. Mol erhielten wir so bei 72 bis 74°/15 mm 30 g Propenylbenzol = 255 M. Mol = 76,5 % der Theorie.

2. Propenylbenzol (e) und Metanitrophenyljodosobenzoat (III)

23 g Propenylbenzol = 194 M. Mol und 10 g Metanitrophenyljodosobenzoat (III) = 20,4 M. Mol wurden zusammen erhitzt.

Normalapparatur

Temperatur 125°. Zeit 4½ Stunden.
Jodkalium- und Leukomalachitgrünprobe negativ.
Kohlensäure 1,0 M. Mol.

Aufarbeitung:

Mit Bikarbonat aus Äther 2,3 g Benzoesäure = 18,9 M. Mol.
Neutrale Wasserdampfdestillation.
Destillat 20,4 g = 172 M. Mol Propenylbenzol zurück.
Rückstand 9,5 g, darin 20,4 M. Mol Metanitrojodbenzol = 5,1 g.

[90] Ber. 36, S. 206.
[91] Journ. Amer. Chem. Soc. 37, S. 1748.

Der Rückstand wird präparativ mit n/1 methylalkoholischer Kalilauge verseift; nach der Verseifung wird die alkalische Verseifungsflüssigkeit mit Wasserdampf destilliert (siehe S. 19); dabei gehen 0,8 g eines Öles über, das positive Jodoformreaktion zeigt. Es handelt sich demnach um: $Ph\,CH_2\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3$ entstanden durch Verseifung seines Enolbenzoates.

$$Ph\,CH=\overset{\overset{O\cdot C\,Ph}{\|\,O}}{C}{-}CH_3 \xrightarrow{HOH} Ph\,CH_2\,\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH_3 + Ph\,COOH$$

Als die alkalische Wasserdampfdestillation kein weiteres Destillat mehr lieferte, wurde mit Schwefelsäure angesäuert und wiederum mit Wasserdampf destilliert (siehe S. 19); es konnte kein Destillat festgestellt werden. Die angesäuerte Lösung wurde jetzt mit Äther extrahiert; aus der ätherischen Lösung wurden mit Bikarbonat 2,2 g freie Benzoesäure = 18,0 M. Mol gewonnen.

Stilben (d) als Akzeptor

Zur Darstellung von Hydrobenzoin wurde in der von Skraup und Stadelmann[92] angegebenen Weise Phenyljodosobenzoat (I) mit Stilben[93] (d) umgesetzt.

12,2 g Phenyljodosobenzoat = 27,4 M. Mol und 25 g Stilben = 139 M. Mol wurden in der Normalapparatur 9 Stunden auf 125° erhitzt. Das erhaltene Reaktionsgut wurde im Soxhlet mit Alkohol extrahiert, um überschüssiges Stilben zu entfernen; dabei hinterblieben 7,6 g einer farblosen Substanz, die bei 133°[94] schmolzen; Stadelmann hatte Hydrobenzoindibenzoat vom Schmelzpunkt 249° erhalten; es lag also nahe, anzunehmen, daß infolge der längeren Versuchsdauer (Stadelmann hatte bei 125° 6 Stunden erhitzt) das Hydrobenzoindibenzoat in das Isohydrobenzoindibenzoat umgelagert worden ist. Das so erhaltene Dibenzoat wurde präparativ mit 10prozentiger Kalilauge verseift und lieferte dabei 3,2 g Isohydrobenzoin vom Sm. 118 bis 119°. Es wurden also aus 27,4 M. Mol Phenyljodosobenzoat und 139 M. Mol Stilben 17,4 M. Mol Isohydrobenzoindibenzoat erhalten, das sind 62,7 % der Theorie[95].

[92] Diss. Stadelmann, Würzburg, 1935, S. 31.

[93] Darstellung nach Journ. Amer. Soc., Bd. 54 (III), S. 3969.

[94] Für das Isohydrobenzoindibenzoat geben Forster und Zincke, Ann. 182, S. 286, einen Schmelzpunkt von 155 bis 156° an; dem steht aber andererseits die neuere Angabe von Meerwein und Schmitt, Ann. 444, S. 235, entgegen; diese Autoren geben für das Isohydrobenzoindibenzoat einen Schmelzpunkt von 133° an, der also durch unsere Ergebnisse eine Bestätigung erfährt.

[95] Die schlechtere Ausbeute, Stadelmann gibt 81 % der Theorie an, ist auf die größere Löslichkeit des Isohydrobenzoindibenzoates in Alkohol zurückzuführen.

Kontrollversuch

Um feststellen zu können, ob das Auftreten von Isohydrobenzoindibenzoat wirklich nur eine Funktion der Reaktionsdauer ist, wurden in diesem Versuch 15 g Phenyljodosobenzoat (I) und 30 g Stilben in analoger Weise wie im vorherigen Versuch zur Reaktion gebracht. Nach 5½ Stunden wurde die Hauptmenge des Reaktionsgutes herausgenommen, während ungefähr ein Drittel noch weitere 3½ Stunden auf 125° gehalten wurde. Die Aufarbeitung erfolgte genau wie im vorhergehenden Versuch. Die erste Probe (5½ Stunden 125°) lieferte Hydrobenzoindibenzoat vom Sm. 230° unkorrigiert, das beim Verseifen Hydrobenzoin vom Sm. 136 bis 137° lieferte, während die zweite Probe (9 Stunden 125°) Isohydrobenzoindibenzoat vom Sm. 133° unkorrigiert lieferte, das beim Verseifen Isohydrobenzoin vom Sm. 118 bis 119° ergab.

Es ist auf diese Weise sehr bequem möglich, die beiden isomeren Hydrobenzoine darzustellen, und wir benutzten diese Methode später, um das für unsere Versuche mit Dibenzoylperoxyd nötige Hydrobenzoin bzw. Isohydrobenzoin darzustellen[29].

Inhaltsübersicht

Seite

Allgemeiner Teil 5

Experimenteller Teil 17

Beschreibung der Apparatur 17

Beschreibung der normalen Aufarbeitung 18

Versuche mit Dibenzoylperoxyd

1. Hydrobenzoin 20
2. Isohydrobenzoin 20

Triphenylmethyl mit Phenyljodosobenzoat (I) 21

Phenylazotriphenylmethan mit Phenyljodosobenzoat (I) 21

Versuche mit Inden als Akzeptor

1. Phenyljodosobenzoat (I) 22
2. Phenyljodosometanitrobenzoat (II) 23
3. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) 24

Versuche mit Menthen als Akzeptor

1. Darstellung 24
2. Phenyljodosobenzoat (I) 25
3. Phenyljodosometanitrobenzoat (II) 26
4. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) 26

Versuche mit Trimethyläthylen als Akzeptor

1. Darstellung 27
2. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) bei 38° 27
3. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) bei 80° 27
4. Phenyljodosobenzoat (I) bei 80° 27

Versuche mit 3-Brom-2-methylbuten als Akzeptor

1. Darstellung 28
2. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) 28
3. Versuch, das 3-Chlor-2-methylbuten darzustellen 29

Versuche mit Trimethyläthylenglykoldibenzoat

1. Darstellung 31
2. Krackversuch 33

Versuche mit Glykolen als Akzeptoren Seite

a) Isosafrolglykol
Darstellung 33
Phenyljodosobenzoat (I) 34

b) Menthandiol
Darstellung 35
Phenyljodosobenzoat (I) 35

c) Isohydrobenzoin
Phenyljodosobenzoat (I) 37

Versuche mit Zyklohexen als Akzeptor

1. Phenyljodosobenzoat (I) 37
2. Phenyljodosometanitrobenzoat (II) 39

Versuche mit Zyklohexandiol(1,2)dibenzoaten

1. Darstellung des cis-Dibenzoates 40
2. Krackversuch in Zyklohexen 40
3. Krackversuch ohne Lösungsmittel 40
4. Krackversuch in Nitrobenzol 41
5. Darstellung des trans-Dibenzoates und Krackversuch 41

Reinigung des Maleinsäureanhydrids 42

Versuche mit Anethol als Akzeptor

Metanitrophenyljodosobenzoat (III)
a) bei 80 bis 90° 42
b) bei 125° 43

Propenylbenzol als Akzeptor

1. Darstellung 43
2. Metanitrophenyljodosobenzoat (III) 44

Versuche mit Stilben als Akzeptor

Phenyljodosobenzoat (I) 45
Kontrollversuch 46

Lebenslauf

Ich, Rudolf Gäth, wurde am 7. Februar 1912 in Hamburg als Sohn des Kaufmanns Rudolf Gäth und dessen Ehefrau Minna, geb. Reinmüller, geboren.

Von Ostern 1918 bis Michaelis 1927 besuchte ich die Realschule Eilbeck (Hamburg); die 3 Jahre der Oberstufe absolvierte ich auf der »Oberrealschule auf der Uhlenhorst« (Hamburg), dort legte ich am 1. September 1930 die Reifeprüfung ab. Vom Wintersemester 1930 bis einschließlich Wintersemester 1933 studierte ich auf der Technischen Hochschule in München Chemie und machte dort am 23. März 1934 das Diplomvorexamen für Chemiker. Vom Sommersemester 1934 an studierte ich an der Universität Würzburg und legte dort am 17. April 1935 mein zweites Verbandsexamen ab. Seit dieser Zeit bis Mai 1937 war ich mit der Anfertigung meiner Doktorarbeit beschäftigt. Ich bin seit 11. September 1935 verheiratet und habe einen Sohn. Seit 1. Dezember 1936 bin ich Hilfskraft am Chemischen Institut der Universität Würzburg.

Rudolf Gäth

Würzburg, im Mai 1937